

Diplomarbeit

Grundlegende Untersuchungen an Kalk und seinen Bestandteilen

vorgelegt von
Sebastian Dahle
aus Blankenburg/Harz

Institut für Physik und Physikalische Technologien
Technische Universität Clausthal
16. Februar 2010

Erstprüfer: Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs
Zweitprüfer: Prof. Dr. Arnold Adam

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Der technische Kalkkreislauf	7
2.1	Kalk brennen	8
2.2	Kalk löschen	10
2.3	Kalk abbinden	13
3	Messmethoden	15
3.1	Augerelektronenspektroskopie (AES)	15
3.2	Photoelektronenspektroskopie (PES)	17
3.2.1	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	19
3.2.2	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)	22
3.3	Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)	22
3.3.1	Auger Deexcitation	23
3.3.2	Resonant Transfer	24
3.3.3	Auger Neutralization	24
3.3.4	Autodetachment	25
3.4	Quadrupole Mass Spectroscopy (QMS)	26
4	Apparativer Aufbau	31
4.1	UHV-Kammer	31
4.1.1	MIES-Quelle	34
4.1.2	Röntgenquelle	34
4.1.3	Halbkugelanalysator	35
4.1.4	Aufladungskompensation	37
4.1.5	Metallverdampfer	39
4.1.6	Gaseinlass	39
4.2	Reaktionskammer	39
5	Ergebnisse	41
5.1	Calcium	41
5.2	Calciumoxid (Branntkalk)	51
5.2.1	In situ CaO - Schicht	52
5.2.2	Pulverreferenz	62

5.2.3	Industrieller Branntkalk	69
5.3	Calciumhydroxid (Gelöschter Kalk)	75
5.3.1	In situ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Schicht	75
5.3.2	Pulverreferenz	78
5.3.3	gelöschter industrieller Kalk	84
5.4	Calciumkarbonat (Kalkstein)	89
5.4.1	In situ CaCO_3 - Schicht	89
5.4.2	Pulverreferenz	93
5.4.3	Kalkstein	100
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
6.1	Calciumoxid (Branntkalk)	107
6.2	Calciumhydroxid (Gelöschter Kalk)	108
6.3	Calciumkarbonat (Kalkstein)	109
6.4	Ausblick	111
	Publikationsverzeichnis	113
	Abkürzungsverzeichnis	114
	Abbildungsverzeichnis	119
	Literaturverzeichnis	120
	Danksagung	123

Kapitel 1

Einleitung

Die Verwendung von Kalk und Kalkprodukten ist seit vielen Jahrhunderten insbesondere im Bereich der Baustoffe bekannt. So weisen archäologische Funde darauf hin, dass bereits vor rund 9000 Jahren Menschen über das technische Wissen verfügten, Kalk zu brennen, zu löschen und mit Steinzusätzen als Baumaterial zu verwenden. Die Entwicklung von Branntkalkprodukten für das Bauwesen und deren wirtschaftliche Nutzung kam jedoch erst zur Zeit des römischen Reiches zu seinem Höhepunkt [FILG00]. Heutzutage sind viele weitere Anwendungen im Einsatz, beispielsweise die Rauchgas- und die Metallentschwefelung [BVK]. Kalkstein (CaCO_3) tritt in der Natur in vielen Modifikationen auf, überwiegend in Form der Mineralien Kalzit und Aragonit. Darüber hinaus finden sich als Verunreinigungen andere Minerale in variierenden Konzentrationen, wie zum Beispiel Gips und Tonminerale. Die meist in Tagebauten gewonnenen Bruchsteine werden dann in den Kalkwerken gebrannt und so in den Kalkkreislauf eingebracht oder zu weiteren Produkten für den industriellen Einsatz verarbeitet. Für eine große Bandbreite von Produkten ist dabei Branntkalk unverzichtbar.

Trotz der langen Tradition dieser Thematik und der großen ökologischen wie auch ökonomischen Bedeutung wurden die fundamentalen chemischen Prozesse bei der Verarbeitung von Kalk noch nicht elementar untersucht. Soweit vorhanden können aktuell angewandte Reaktionsmodelle die realen Verläufe nur in sehr begrenztem Umfang überhaupt abbilden, so dass hier einiger Klärungsbedarf besteht. Dabei besteht die Aussicht, einen Teil des hohen Energiebedarfs einsparen zu können; so benötigt allein das Brennen des Kalksteins etwa 5200 MJ pro Tonne Branntkalk. Die fundamentale Beschreibung der chemischen Prozesse kann dabei auch helfen, den Aufwand zu reduzieren, der aufgrund chemischer Unterschiede zwischen den Kalksteinen bei der Erschließung jedes neuen Abbaugbietes betrieben werden muss, um die industriellen Anlagen auf den Kalkstein einzustellen. In vielen weiterführenden industriellen Anwendungen können zudem grundlegende Aussagen dabei helfen, Abläufe weiter zu optimieren. Schlussendlich kommen auch einige Fragestellungen diesbezüglich von Anwendungen für Kalk, die erst vor wenigen Jahren erschlossen wurden, so zum Beispiel die Benutzung von Branntkalk als reversiblen CO_2 -Speicher

in Biomassereaktoren.

Um die chemischen Prozesse der Reaktionen grundlegend untersuchen zu können, müssen jedoch zuerst alle beteiligten Pro- und Edukte soweit charakterisiert werden, dass aus der Untersuchung der Prozesse Informationen gewonnen und Aussagen getroffen werden können. Dazu gehört nicht nur ein umfassendes chemisches Verständnis anhand eines Basisdatensatzes, der die Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse ermöglicht, sondern auch die Kenntnis der Struktur und Beschaffenheit der Oberflächen aller am Kreislauf beteiligten Edukte. Einen Beitrag dazu soll die vorliegende Diplomarbeit leisten. Sie beschränkt sich dabei zunächst auf die Schritte des technischen Kalkkreislaufs, da diese am relevantesten für die praktische Anwendung sind und die so gewonnenen Ergebnisse im Anschluss leicht auf weitere Prozesse erweitert werden können.

Kapitel 2

Der technische Kalkkreislauf

In diesem Kapitel soll zunächst auf den technischen Kalkkreislauf eingegangen werden, da dieser sowohl den Ausgangspunkt wie auch die Motivation der vorliegenden Arbeit darstellt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Kalkkreislauf beim Einsatz im Bindemittelbereich. Die drei Teilschritte Kalk brennen, Kalk löschen und Kalk abbinden werden im Folgenden einzeln diskutiert.

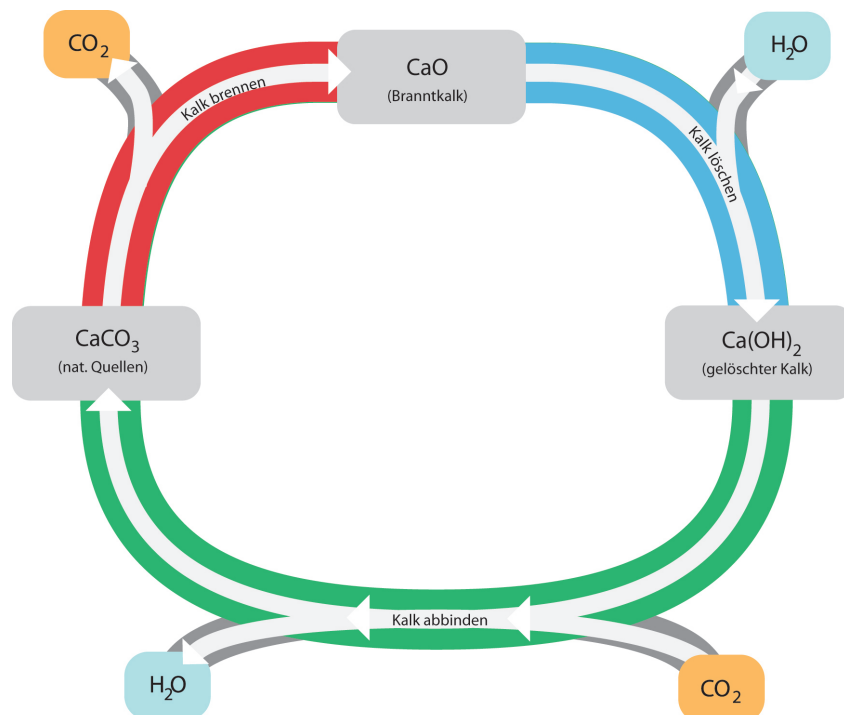


Abbildung 2.1: Der technische Kalkkreislauf

2.1 Kalk brennen

CaCO_3 wird in der Industrie aus Sedimentgestein gewonnen. Durch thermische Dissoziation wird der Kalkstein beim Brennen in Branntkalk (CaO) umgewandelt:



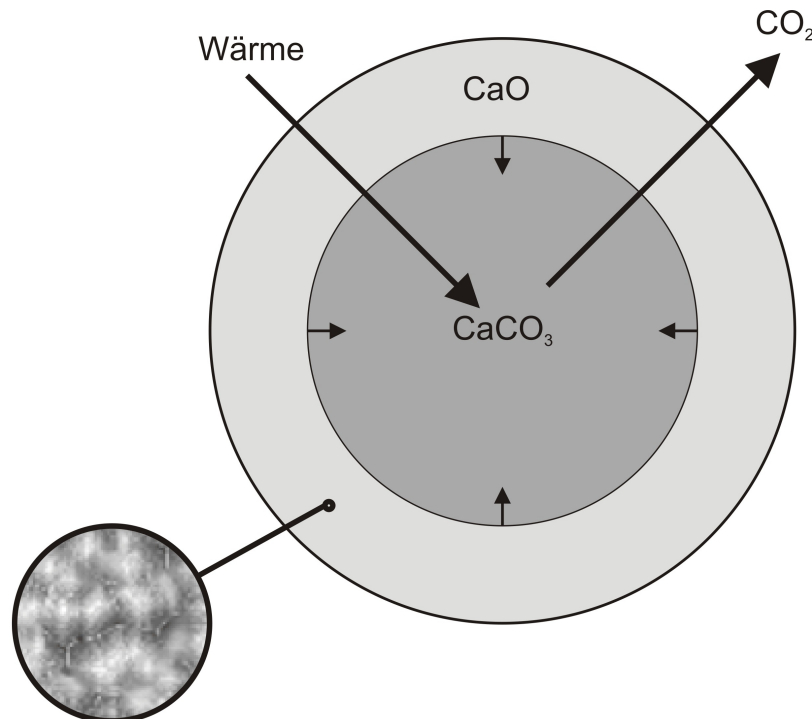
Dazu ist eine Temperatur von mindestens 900°C erforderlich. Dieser Prozess ist mit einer Erhöhung der Gesamtenergie verbunden, die freie Bindungsenthalpie H verändert sich um $\Delta H = +179,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ nach der Differenz der Bindungsenthalpien von CaCO_3 , CaO und CO_2 (vgl. Tab. 2.1) nach [LIDE98].

Molekül	Bindungsenthalpie
CaCO_3	$-1207,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$-985,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
CaO	$-634,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{CO}_2(\text{v})$	$-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Tabelle 2.1: Bindungsenthalpien der am Kalkkreislauf beteiligten Moleküle nach [LIDE98]. Dabei sind Stoffe, bei welchen sich die angegebene Energie auf ein in flüssiger Phase befindliches Molekül bezieht mit (l) gekennzeichnet, für die Gasphase ist (v) angegeben. Alle anderen Energien beziehen sich auf ein Molekül innerhalb eines Festkörpers.

Es existieren mehrere Verfahren zum Kalk brennen, deren Resultate in Weichbrände, Mittelbrände, Hartbrände und Sinterkalke unterteilt werden und die sich durch Brenntemperatur und Brenndauer voneinander unterscheiden. Für das im nächsten Schritt folgende Löschen existieren wiederum verschiedene Verfahren, wobei im Allgemeinen die Grobkörnigkeit des späteren Calciumhydroxids mit dem Brenngrad zunimmt.

Vor dem Brennvorgang wird der Kalkstein typischerweise zu Bruchstücken zerkleinert, um dann in einem Ofen erhitzt zu werden. Die von aussen zugeführte Wärme führt irgendwann dazu, dass das Calciumkarbonat in Calciumoxid und Kohlendioxid zerfällt. Während äußere Schichten schon zerfallen sind, hat sich dort bereits ein grobes Porensystem gebildet, dass durch die hohen Temperaturen gesintert wird. Durch dieses System entweicht das Kohlendioxid, dass weiter innen freigesetzt wird, nachdem es aus dem Festkörper in eine der Poren diffundiert ist. Auf dem gleichen Wege findet die Wärmeleitung statt, welche dazu führt, dass sich die Zersetzung im Innern fortsetzt. Diese Zersetzung wird allerdings erheblich vom CO_2 - Partialdruck in der Umgebung der sich zersetzenden Moleküle beeinflusst. Diese Vorgänge sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.



Evolution des Porensystems

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der beim Brennen von Kalkstein ablaufenden Prozesse

Die im Einzelnen ablaufenden Prozesse beim Brennen von Kalkstein sind im Folgenden nochmals zusammenfassend aufgezählt [KHIN96]:

- Massentransport und Diffusion von CO_2 im Porensystem der Kalkpartikel
 - Gasdiffusion
 - Knudsendiffusion
 - Konvektion
- Diffusion von CO_2 durch die Produktschicht
- Wärmeübertragung
 - Wärmeleitung
 - Konvektion
- Dissoziationsreaktion an der Grenzschicht $\text{CaO} / \text{CaCO}_3$
 - Produktion von CO_2
 - Formation von CaO
 - Reaktionswärme
- Umbau des Porensystems

2.2 Kalk löschen

Die Umsetzung von Branntkalk zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geschieht durch das Zusammenbringen des gebrannten Kalks mit Wasser:



Bei dieser exergonischen und exothermen Reaktion verringert sich die Gesamtennergie, die freie Bindungsenthalpie verändert sich um $\Delta H = -64,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ nach der Differenz der Bindungsenthalpien von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO und H_2O (vgl. Tab. 2.1) nach [LIDE98]. Hierfür existieren in der Industrie die Verfahren Trockenlöschen, Nasslöschen und Drucklöschen, von denen hier nur ein Abriss über das Trocken- und das Nasslöschen gegeben werden soll, da in der Industrie hauptsächlich diese beide Verfahren ihre Anwendung finden.

Die Prozesse beim Löschen von Branntkalk können in einzelne Phasen unterteilt beschrieben werden (nach [WOLT04]). Diese Phasen sind in Abb. 2.3 und 2.4 schematisch dargestellt. Im Ausgangszustand (2.3(a)) ist ein Schnitt durch ein Branntkalkpartikel dargestellt, bei welchem durch die Atmosphäre die Oberfläche schon hydratisiert und teilweise karbonatisiert ist. Beim ersten Wasserkontakt (2.3(b)) bildet sich zunächst eine gesättigte Hydratschicht auf dem Partikel. Während der Induktionsphase (2.3(c)) wächst die Hydratschicht diffusionsgesteuert weiter an. Mit der Akzelerationsphase reißt die Hydratschicht ein, sodass ein besser Wasserzutritt stattfindet (2.3(d)), der im weiteren Verlauf sogar weiter beschleunigt (2.4(a)), sodass ganze Hydratschichten schülpenartig abplatzen. Die abschließende Retardationsphase kann je nach Lösungsverfahren zwei verschiedene Verläufe nehmen. Bei Wasserüberschuss (2.4(b)) dominiert eine Lösungs-Fällungs-Reaktion bei der flache hexagonale Kristalle aus der supersaturierten Calciumhydroxid-Lösung ausfallen. Bei Wassermangel (2.4(c)) hingegen findet sich ein chaotisches Endstadium ohne Rekristallisation, welches in der Schülpenablösung stagniert.

Ein etwas verändertes Schema kommt bei Weichbrand-Proben zum Tragen. Hier ist die gesamte Oberfläche aufgrund der hohen Porösität so groß, dass es zu keiner Schülpenablösung kommt. Die hier entstehenden Temperaturen sind allerdings so hoch, dass es zur Bildung einer Dampfatmosphäre innerhalb des Partikels kommt. Das daraus resultierende Partikel ist an der Oberfläche chaotisch, mit einer porösen Mikrostruktur. Im Inneren des Partikels hingegen finden sich mechanisch sehr stabile „Grießen“ und „Knötchen“, deren kompakte Struktur aus der Reaktion mit dem Wasser aus der Gasphase herrührt [WOLT04].

Ein vollständiges Modell muss also auch Phasensprünge mit berücksichtigen, um korrekte Ergebnisse liefern zu können.

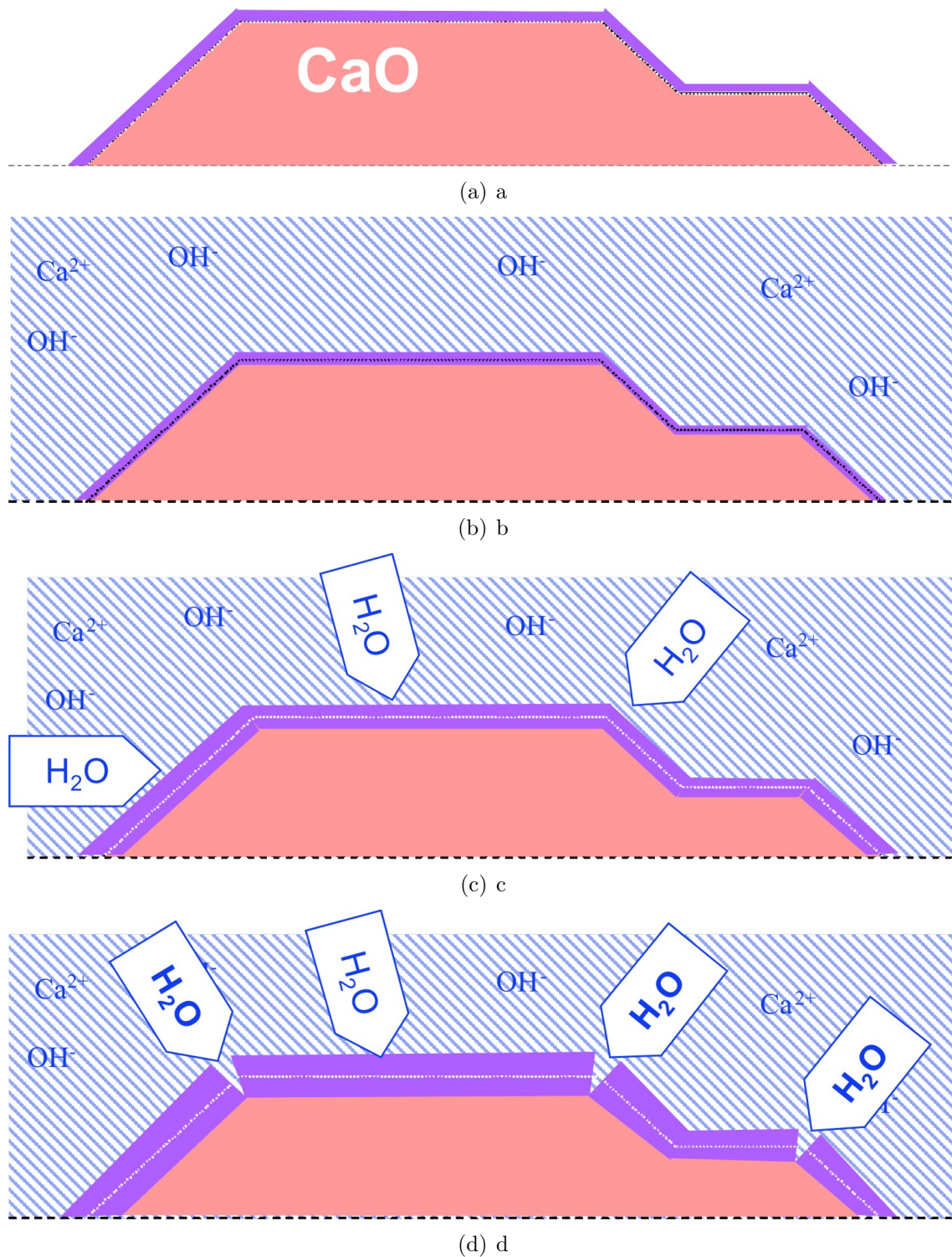


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Löschen von Branntkalk nach [WOLT04]. Die dargestellten Phasen sind: Ausgangszustand (a), Erster Wasserkontakt (b), Induktionsphase (c) und Akzelerationsphase 1 (d).

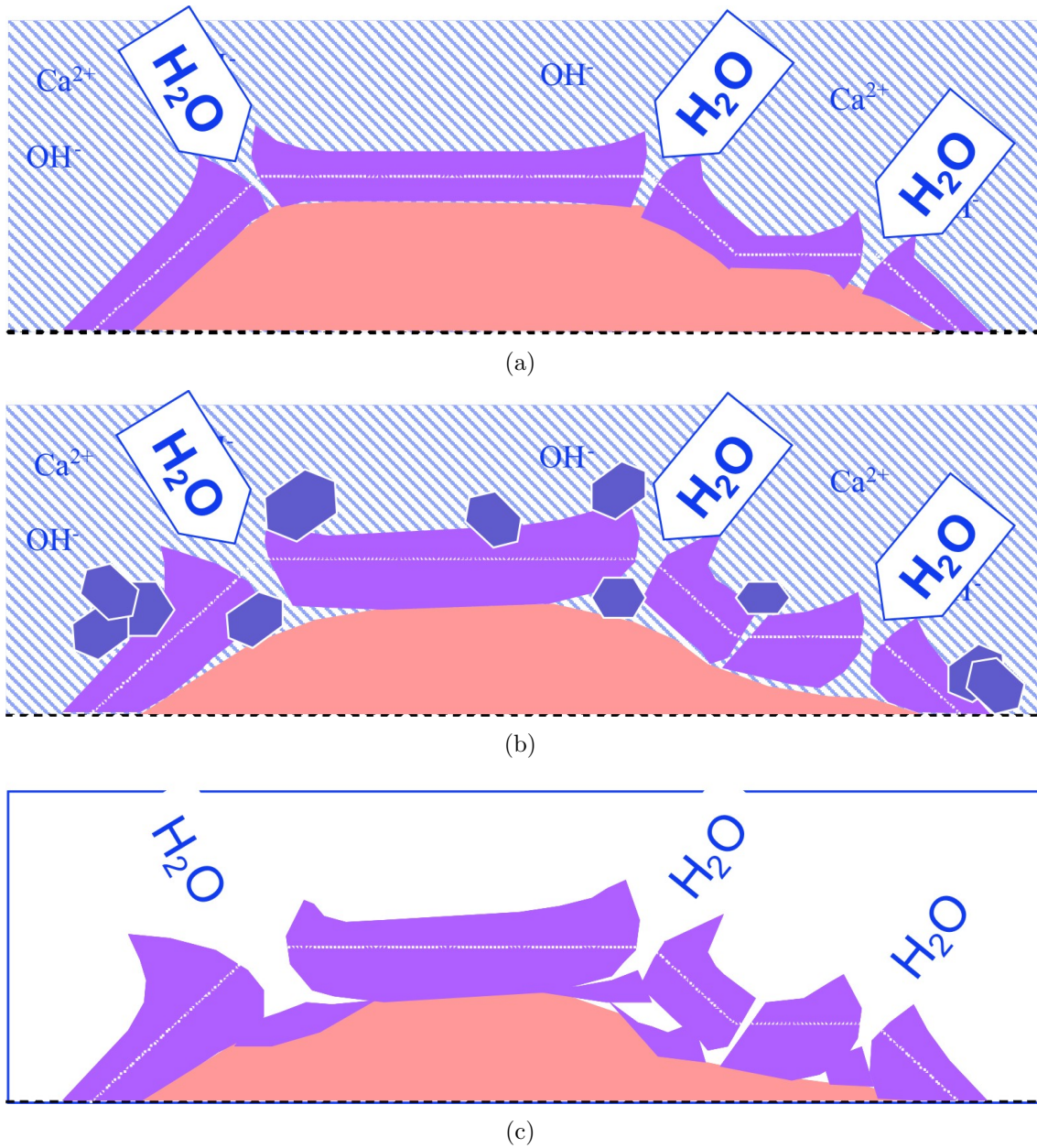


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Löschen von Branntkalk nach [WOLT04]. Die dargestellten Phasen sind: Akzelerationsphase 2 (e), sowie Retardationsphase bei Wasserüberschuss (f) und Wassermangel (g).

Die im Einzelnen ablaufenden Prozesse beim Löschen von Branntkalk sind im Folgenden nochmals zusammenfassend aufgezählt [WOLT04]:

- Erster Wasserkontakt und Neubildung einer gesättigten Hydratschicht
- Induktionsphase: diffusionsgesteuertes Wachstum der Hydratschicht
- Akzelerationsphase: Ausbildung von Rissen in der Hydratschicht, demzufolge beschleunigter Wasserzutritt
- Weitere Beschleunigung und schülpenartiges Abplatzen von Hydratschichten
- Retardationsphase:
 - a) Bei Wasserüberschuss (Nasslöschen): Lösungs-Fällungs-Reaktion dominiert
 - b) Bei Wassermangel (Trockenlöschen): „chaotisches Endstadium“, Schülpenablösung, keine Rekristallisation

2.3 Kalk abbinden

Das Abbinden des gelöschten Kalks geschieht in Anwesenheit von CO_2 auf dem Weg:



Die Gesamtenergie wird dabei abgesenkt, die freie Bindungsenthalpie verändert sich dabei um $\Delta H = -114,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ nach der Differenz der Bindungsenthalpien von CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 und H_2O (vgl. Tab. 2.1) nach [LIDE98]. In den Anwendungen findet diese Reaktion ausschließlich unter deutlichem Wasserüberschuss statt. Untersuchungen dazu geben an, dass diese Reaktion nur stattfindet, wenn Wasser in Form von Tropfen mit Durchmessern von wenigstens einigen Nanometern vorhanden ist [YANG03] und verliefen ergebnislos für Experimente, bei denen Wasser nur in der Atmosphäre vorhanden war oder sogar völlig fehlte. Eigene elektronenspektroskopische Untersuchungen an Calciumoxidschichten zeigen jedoch, dass die Oberfläche unter Anwesenheit von CO_2 vollständig mit Karbonatgruppen absättigt [VOIG08].

Kapitel 3

Messmethoden

In diesem Kapitel sollen die verwendeten Messmethoden vorgestellt werden. Diese umfassen namentlich die Spektroskopie mittels Augerelektronen (Kap. 3.1), Photoelektronen (Kap. 3.2) angeregt durch Röntgenstrahlung (Abschnitt 3.2.1) und ultraviolettes Licht (Abschnitt 3.2.2) sowie die Spektroskopie mittels metastabilen Atomen (Kap. 3.3). Für die Analyse der angebotenen Gase sowie des Restgases im Vakuumrezipienten wird die Quadrupol Massenspektroskopie (Kap. 3.4) verwendet.

3.1 Augerelektronenspektroskopie (AES)

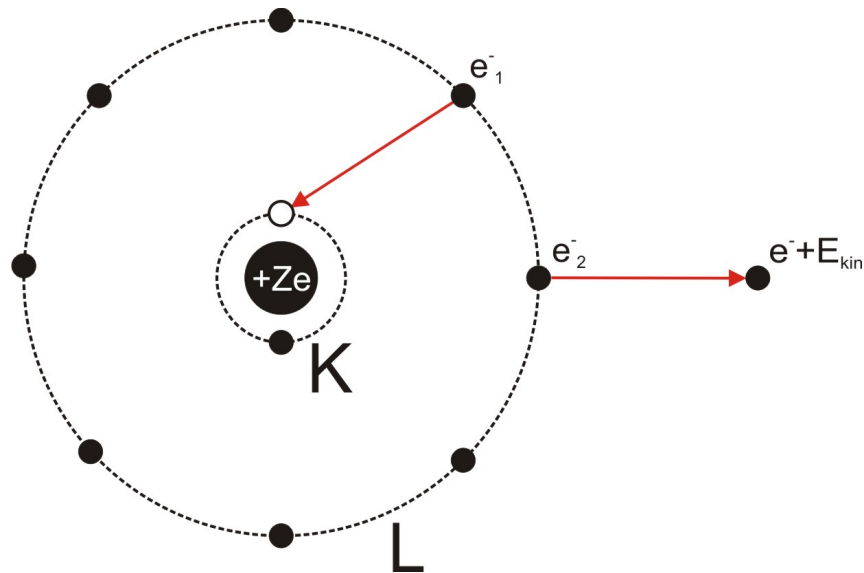


Abbildung 3.1: schematische Darstellung des Auger-Effekts

Bei der Augerelektronenspektroskopie wird die Probe mit schnellen Elektronen beschossen, die eine Energie von einigen Kiloelektronenvolt haben. Diese können mit

den Elektronen der Probe interagieren und so Löcher erzeugen. Die Atome der Probe relaxieren dann indem die so entstandenen Löcher mit Elektronen aus höheren Schalen besetzt werden. Dies kann in zwei Prozessen geschehen: Unter Emission eines Photons, dessen Energie Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zulässt, dieses Verfahren nennt sich Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX). Daneben besteht die Möglichkeit, dass sich die Exzessenergie auf ein weiteres Elektron des Atoms überträgt, welches dann emittiert wird. Dieser Prozess nennt sich Auger-Effekt, er ist in Abb. 3.1 schematisch für ein Loch in Schale K und beide beteiligte Elektronen in Schale L aufgezeichnet. Befand sich das Loch in Schale i , das Elektron, welches das Loch aufgefüllt hat in Schale j und das emittierte Elektron in Schale k des Atoms, so bezeichnen E_i , E_j und E_k die zugehörigen Orbitalenergien. Damit lässt sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons mittels folgender Bilanz abschätzen:

$$E_{\text{kin}}(ijk) = E_i - E_j - E_k \quad (3.1)$$

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren geschieht qualitativ mittels Referenzdatensätzen. Die quantitative Auswertung wird meistens im abgeleiteten Spektrum dN/dE durchgeführt. Da von einer Gauss'schen Peakform ausgegangen werden kann, ist die Differenz zwischen Peak-Maximum und Dip-Minimum im abgeleiteten Spektrum proportional zur Konzentration n_i .

Für die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Dipol-Übergangs gilt dabei: $p_{h\nu} \propto Z^4$ mit Z der Kernladungszahl des Atoms. Aus dem Übergangsmatrixelement für den Augereffekt unter Berücksichtigung der elektromagnetischen Wechselwirkung der Elektronen kann dagegen die Unabhängigkeit des Augereffektes von der Kernladungszahl gezeigt werden [ERTL85]. Die Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an den Relaxationsprozessen sind anhand dieser Betrachtungen in Abbildung 3.2 aufgetragen.

Bei den bisherigen energetischen Betrachtungen (vgl. 3.1) gilt die Näherung, dass Relaxationseffekte durch die Löcher in Anfangs- und Endzustand sowie Wechselwirkungen der Endzustandslöcher vernachlässigt werden. Die Einbeziehung dieser Effekte über einen zusätzlichen Energieterm U_{ijk} in der Bilanz (vgl. 3.2) gibt die Möglichkeit, dass sich mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie sogar lokale Bindungsverhältnisse charakterisieren lassen.

$$E_{\text{kin}}(ijk) = E_i - E_j - E_k - U_{ijk} \quad (3.2)$$

Die Beteiligung mehrerer Orbitale am Prozess verursacht dabei eine Faltung, sodass die Messdaten kaum quantitativ ausgewertet werden können. Die Methode AES ist durch die geringe mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen im Festkörper jedoch sehr oberflächenempfindlich und besitzt daher eine materialabhängige Informationstiefe von einigen Nanometern.

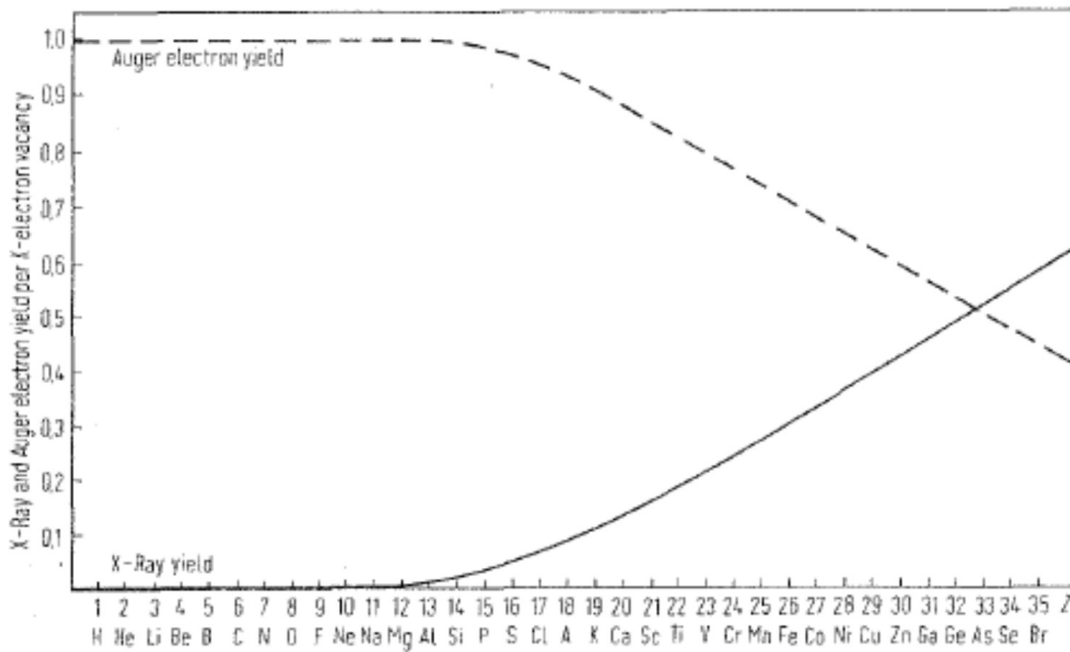


Abbildung 3.2: Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an der Relaxation von Atomen mit kernnahen Löchern (aus: [DEM3])

3.2 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die chemische Analyse wird gerade in der modernen Oberflächenphysik häufig mittels einer Spektroskopiemethode auf Basis des 1905 von Einstein beschriebenen Photoeffektes durchgeführt, indem Elektronen aus einer Festkörperoberfläche mittels elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden. Diese Photoelektronen werden dann durch einen energieselektiven Analysator detektiert.

Die energetische Bilanz eines solchen Prozesses für eine Probe ist in Abb. 3.3 auf der linken Seite dargestellt, sie lautet dann:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{Pr}} \quad (3.3)$$

wobei E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons bezeichnet, welches durch ein Photon der Energie $h\nu$ aus seinem Orbital mit Energie $E_{(nlm)}$ im Festkörper ausgelöst wird, wo es mit der Bindungsenergie E_{B} gehalten wurde. Da wir die Bindungsenergie auf das Fermi-niveau E_{F} der Probe beziehen, müssen wir die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Pr} mit berücksichtigen.

Die Registrierung eines solchen Elektrons geschieht mittels eines energieselektiven Analysators, sodass wir die Angleichung des Fermi-niveaus und die Austrittsarbeit des Analysators in die Energiebilanz mit einbeziehen müssen.

Da die Probe und der Analysator leitend verbunden sind, geschieht die Angleichung

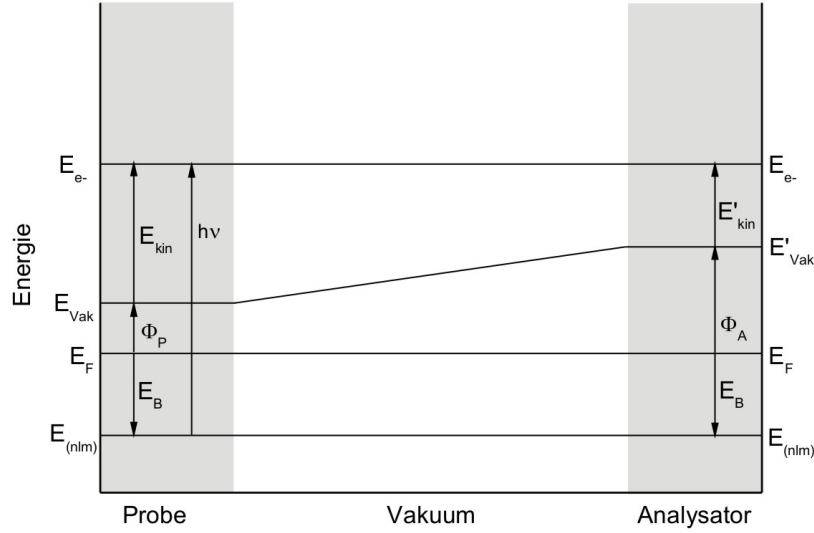


Abbildung 3.3: schematische Darstellung der Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie

des Fermi-niveaus nach der einfachen Beziehung

$$E_{F,Pr} = E_{F,Sp} = E_F$$

Die kinetische Energie am Analysator ergibt sich dann wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt aus Überlegungen analog zu (3.3) mittels der Formel:

$$E_{kin,Sp} = E_{kin} + \phi_{Pr} - \phi_{Sp} = h\nu - E_B - \phi_{Sp} \quad (3.4)$$

Aus (3.4) ergibt sich dann die Bindungsenergie mit der gemessenen Größe E_{kin} und der bekannten Strahlungsenergie $h\nu$, wobei die Elektronik des verwendeten Halbkugelanalysators (HKA) dessen Austrittsarbeit ϕ_{Sp} korrigiert.

Nachdem die Energieumrechnung geklärt ist, folgen hier einige Gedanken über die Breite des Messbereichs.

Die am stärksten gebundenen, noch messbaren Elektronen erhält man mittels (3.3) als $h\nu = E_B + \phi_{Pr}$, aufgrund von (3.4) folgt dann:

$$E_{kin,Sp}^{min} = \phi_{Pr} - \phi_{Sp} \quad (3.5)$$

Hier kann man erkennen, dass Schwierigkeiten auftreten, wenn die Austrittsarbeit des Analysators größer wird, als die der Probe. Dies kann jedoch umgangen werden, indem eine Spannung zwischen Probe und Analysator angelegt wird, wodurch gleichzeitig die Anzahl von Elektronen in der Probe, und somit die Statistik, verbessert wird.

Umgekehrt sind die am schwächsten gebundenen Elektronen, die noch emittiert werden, genau jene, die von der Fermikante stammen. Damit gilt für diese Elektronen $E_B = 0$, also für die vom Analysator gemessene kinetische Energie:

$$E_{\text{kin,Sp}}^{\text{max}} = h\nu - \phi_{\text{Sp}} \quad (3.6)$$

Da wir nun die größte (3.6) und die kleinste (3.5) noch messbare Energie kennen, können wir die Breite des Spektrums direkt angeben als:

$$\Delta E = E_{\text{kin,Sp}}^{\text{max}} - E_{\text{kin,Sp}}^{\text{min}} = h\nu - \phi_{\text{Pr}}$$

Damit ist es also möglich, direkt aus der Breite des Spektrums die Austrittsarbeit einer Probe zu bestimmen, welche die Eigenschaften der Probenoberfläche in hohem Maße charakterisiert.

3.2.1 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie kommen Röntgenphotonen mit einer Energie von 100 eV bis 250 keV zum Einsatz. Die an den vorhandenen Anlagen zur Spektroskopie verwendeten Linien haben Photonenenergien von 1486,6 eV für Aluminium K_α -Strahlung bzw. 1253,6 eV für Magnesium K_α -Strahlung. Damit ist die Strahlung energiereich genug um Elektronen aus Rump fzuständen auszulösen. Aufgrund der kinetischen Energien der ausgelösten Elektronen, die bis über 1000 eV reichen, beträgt die Informationstiefe von XPS bis zu einigen Nanometern [ERTL85]. Die hohe Anregungsenergie hat durch die Erzeugung von kernnahen Löchern zusätzlich die Auswirkung, dass Atome der Probe mittels des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Auger-Effekts relaxieren können. Diese Elektronen tauchen in den Messdaten um die Anregungsenergie verschoben auf, da die Messsoftware in diesem Fall automatisch auf die Bindungsenergie der Photoelektronen umrechnet. Dementsprechend lassen sich Auger-Elektronen eindeutig identifizieren, wenn das Anodenmaterial gewechselt wird, da diese Strukturen im Spektrum dann um die Differenz der Anregungsenergien von 233,0 eV verschoben werden.

Befinden sich Atome im gebundenen Zustand, zum Beispiel im Kristallgitter oder in Molekülform, so verschieben sich die kernnahen Zustände durch die Bildung von Molekülorbitalen oder elektronischen Bändern aus den Valenzzuständen. Dieser Effekt wird als „chemical shift“ bezeichnet und kann materialabhängig bis zu einigen Elektronenvolt betragen. Die Änderung der Zustände durch Erzeugung eines Loches kann durch inelastische Prozesse dazu führen, dass Peaks verschoben oder aufgeteilt werden, oder dass Satelliten entstehen. Das Alles wird unter dem Begriff „final state - Effekte“ zusammen gefasst. Ein weiterer Effekt, der in den Spektren sichtbar wird, ist die Spin-Bahn-Kopplung. Diese führt dazu, dass ein Zustand mehrere Peaks im Spektrum erzeugt.

Nach der Beschreibung der häufigsten Effekte, welche in den Spektren auftreten, nun ein Exkurs zur Praxis des Auswertens. Qualitativ geschieht die Identifikation

der beteiligten Spezies mittels Referenzen aus [NIST-XPS] und [PE-XPS]. Die Herleitung und genaue Beschreibung der quantitativen Auswertung der Spektren sowie weiterführender Interpretationen folgt in den nächsten Abschnitten.

3.2.1.1 Stöchiometrie

Zur quantitativen Berechnung der chemischen Zusammensetzung kann das Intensitätsmatrixelement nach [ERTL85] herangezogen werden:

$$I_A = \sigma_A \cdot D(E_A) \cdot L_A(\gamma_1) \cdot J_0 \cdot N_A \cdot \lambda_m(E_A) \cdot \cos \theta \cdot G(E_A) \quad (3.7)$$

Diese Gleichung führt die Intensität eines Peaks zurück auf die Atomdichte in der Probe N_A . Zusätzlich gehen der Einfangquerschnitt des Zustands σ_A , die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen im Probenmaterial $\lambda_m(E_A)$ in Analysatorrichtung relativ zur Probennormalen $\cos \theta$ sowie die Abstrahlcharakteristik $L_A(\gamma_1)$ auf Probenseite ein. Auf der Seite der Apparatur sind der Photonenflux J_0 , die Transmissionswahrscheinlichkeit des Analysators $G(E_A)$ und die Detektionseffizienz der Elektronen $D(E_A)$. Fasst man die energieabhängigen Charakteristika des Analysators zu einer Transmissionsfunktion $T(E) = D(E) \cdot G(E)$ zusammen, so ergeben sich als Korrelation der Atomdichte mit den energieunabhängigen Konstanten Photonenflux und Abstrahlcharakteristik der Probe die Koeffizienten $c_A = L_A(\gamma_1) \cdot J_0 \cdot N_A$ zu

$$c_A = \frac{I_A}{\cos \theta \cdot T(E_A) \cdot \sigma_A \cdot \lambda_m(E_A)} \quad (3.8)$$

Aus der Gesamtheit dieser Koeffizienten lassen sich die stöchiometrischen Verhältnisse berechnen mittels

$$N\%_A = \frac{c_A}{\sum_i c_i} = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \quad (3.9)$$

3.2.1.2 Schichtdicken

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eignet sich bei unterschiedlichen Materialien in Unterlage und Schicht hervorragend zur Bestimmung von Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer. Ist die Intensität I_A^0 eines Peaks für eine Probe aus Material A, sowie die Intensität I_B^0 einer Probe aus Material B bekannt, so folgen aus dem Beer'schen Absorptionsgesetz [DEM3, ERTL85] für eine Schicht der Dicke d_A aus Material A auf einer Unterlage aus Material B die Relationen

$$I_B = I_B^0 \exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B)} \cdot \cos \theta \right) \quad (3.10)$$

$$I_B = I_A^0 \left[1 - \exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B)} \cdot \cos \theta \right) \right] \quad (3.11)$$

Damit folgt für das Verhältnis der Intensitäten

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B)} \cdot \cos \theta\right)}{\exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B)} \cdot \cos \theta\right)} \quad (3.12)$$

Dies lässt sich unter der Voraussetzung ähnlicher Bindungsenergien $E_A \approx E_B$ vereinfachen zu

$$d_A \approx \frac{\lambda_A}{\cos \theta} \ln \left(1 + \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \right) \quad (3.13)$$

Einfacher lässt sich eine Schichtdicke bestimmen, wenn vor und nach dem Aufbringen der Schicht mit Dicke d ein Spektrum der Probe aufgenommen wird. Vergleicht man die Intensität eines Peaks der Unterlage vor dem Aufbringen I_0 mit der Intensität nach dem Aufbringen der Schicht $I(d)$, so ergibt sich die Abnahme nach dem Absorptionsgesetz $\frac{dI}{dx} = -\lambda I$ [ERTL85] unter Beachtung des Beobachtungswinkels θ zu

$$dI = -\lambda I \cos \theta \cdot dd \quad (3.14)$$

Somit erhält man für die Schichtdicke:

$$d = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \frac{I_0}{I(d)} \quad (3.15)$$

3.2.1.3 Oxidschichtdicken

Ausgehend von der allgemeineren Form der Schichtdickenbestimmung nach Gleichung 3.13 lässt sich für Materialien mit oxidierten Oberfläche die Dicke des Oxids unter der Annahme einer diskreten Schicht die Dicke abschätzen. Dazu vergleicht man die Matrixelemente der Intensität für reine Metalle mit denen für reine Oxide nach Gleichung 3.7. Mit der Abschätzung einer kleinen chemischen Verschiebung der Bindungsenergie des Oxids E_O zur Bindungsenergie des Metalls E_M gegenüber der absoluten Bindungsenergie, $E_M \approx E_O$, lassen sich die meisten Parameter kürzen. Übrig bleibt das Verhältnis der Einfangquerschnitte von Metall σ_M und Oxid σ_O , der Atomdichten von Metall N_M und Oxid N_O , sowie der mittleren freien Weglänge der Elektronen, dessen Signal verwendet wird, im Metall λ_M und im Oxid λ_O . Die Formel lautet wie folgt:

$$\frac{I_M^0}{I_O^0} = \frac{\sigma_M}{\sigma_O} \cdot \frac{N_M}{N_O} \cdot \frac{\lambda_M}{\lambda_O} \quad (3.16)$$

Da kernnahe Niveaus bei der Bildung von Molekülen nur geringfügig beeinflusst werden, kann in guter Näherung von ähnlichen Einfangquerschnitten von Elektronen für ein kernnahes Orbital des Metallatoms in metallischem wie auch in oxidischem Zustand ausgegangen werden. In die Gleichung für die Schichtdickenbestimmung 3.13 eingesetzt ergibt das die Formel

$$d_O \approx \frac{\lambda_O}{\cos \theta} \ln \left(1 + \frac{I_O}{I_M} \cdot \frac{N_M \lambda_M}{N_O \lambda_O} \right) \quad (3.17)$$

3.2.2 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Bei der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie kommen Photonen mit einer Energie von 3 eV bis 100 eV zum Einsatz. Typische Anregungsenergien sind dabei bei den verwendeten Anlagen die HeI-Linie mit 21,2 eV und die HeII-Linie mit 40,8 eV. Die Spektroskopie mit ultravioletterem Licht besitzt also deutlich geringere Photonenenergien, als dies bei XPS der Fall ist. Dadurch bildet diese Methode nicht die kernnahen Niveaus, sondern die Zustände der Valenzelektronen bzw. das Valenzband ab. Die Ausdringtiefe der emittierten Elektronen liegt bei etwa 1 nm, was 2 – 4 Atomlagen entspricht [ERTL85], sodass hier die oberflächennahe Zustandsdichte gemessen wird.

Die im Vergleich zur Röntgenstrahlung geringere Anregungsenergie hat zudem die Auswirkung, dass die emittierten Elektronen nicht mehr im Kontinuumsbereich der Zustände liegen. Tatsächlich kann hier eine Anregung der Elektronen mit anschließender Emission nur stattfinden, wenn durch das Photon ein unbesetzter Zustand erreicht wird. Damit wird hier eine kombinierte Zustandsdichte („Joint Density of States“, JDOS) gemessen, die eine Faltung aus den besetzten und unbesetzten Zuständen darstellt.

3.3 Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)

Die Metastable Induced Electron Spectroscopy benutzt Edelgasatome, welche in einen metastabilen angeregten Zustand versetzt wurden, zur Charakterisierung von Oberflächen. Dafür wurden an den verwendeten Anlagen Helium-Atome eingesetzt, die sich in den Zuständen $\text{He } 2^3\text{S}_1$, im Folgenden „Triplet“ genannt (alte Bezeichnung: *Ortho-Helium*), sowie $\text{He } 2^1\text{S}_0$, der im Folgenden als „Singulett“ bezeichnet werden soll (früher: *Para-Helium*), befanden. Die Anregungsenergie dieser Zustände gegenüber dem Grundzustand beträgt 19,8 eV für den Triplet- und 20,6 eV für den Singulett-Zustand.

Da der direkte Übergang in den Grundzustand nach den Dipol-Auswahlregeln sowie für den Triplet-Zustand auch durch das Pauli-Prinzip verboten ist (vgl. [DEM3]), geschieht die Abregung in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die dabei auftretenden Prozesse etwa 3 – 10 Å vor der Oberfläche stattfinden (vgl. [MAUS04]), sodass diese Messmethode die elektronische Zustandsdichte an der Oberfläche der Probe, projiziert auf den Zustand des Heliumatoms, abbildet. In Abhängigkeit vom stattfindenden Prozess ist dies in vielen Messungen genau die Zustandsdichte der Oberfläche („Surface Density of States“, SDOS), in anderen hingegen ist der Zusammenhang komplizierter.

Da die kinetische Energie der Edelgasatome von etwa 58 meV nicht ausreicht um in die Oberfläche einzudringen oder Atome bzw. Elektronen aus der Oberfläche auszulösen, ist diese Methode zudem zerstörungsfrei. Einzige bisher bekannte Ausnahme sind Alkalihalogenide mit kleinen Atomen (z.B. NaCl, KCl) bei denen es eine Emission von Oberflächenatomen nach der Ionisation durch das metastabile Heliumatom

gibt.

In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche können für die Abregung der Metastabilen verschiedene Prozesse auftreten, die in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert werden sollen.

3.3.1 Auger Deexcitation

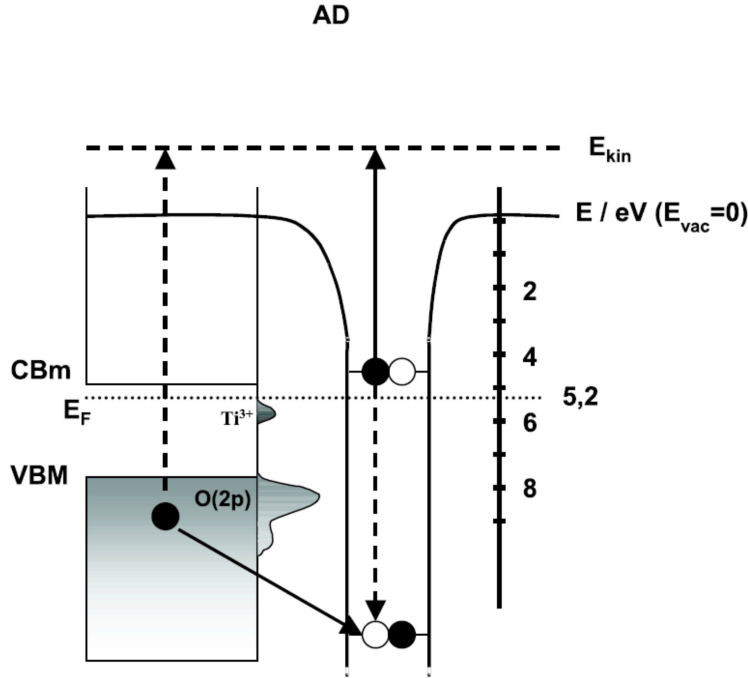


Abbildung 3.4: schematische Darstellung des AD - Prozesses an einer TiO₂ - Oberfläche (nach [HOEF02])

Ein Abregungsprozess, der an jeder Oberfläche stattfinden kann, ist die Augerabregung („Auger Deexcitation“, AD). Dort wird das Heliumatom über einen interatomaren Augerprozess unter Aufnahme eines Elektrons aus der Probenoberfläche in den Grundzustand überführt, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Energiebilanz für den Prozess lautet dabei:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{He}^*} - E_{\text{B}} - e\phi_{\text{Pr}} \quad (3.18)$$

Mit der Bindungsenergie des aus der Oberfläche übernommenen Elektrons E_{B} und der Austrittsarbeit der Oberfläche $e\phi_{\text{Pr}}$ ist diese Bilanz äquivalent zur Photoelektronenspektroskopie. Demzufolge lassen sich die Spektren analog zu Photoelektronenspektren diskutieren und hervorragend mit diesen vergleichen.

Dieser Prozess ist zwar deutlich unwahrscheinlicher als der in einem der folgenden Abschnitte diskutierte Konkurrenzprozess Auger Neutralisation, im Gegensatz

zu allen anderen im Folgenden vorgestellten Prozessen jedoch an jeder Oberfläche möglich. [HOEF02]

3.3.2 Resonant Transfer

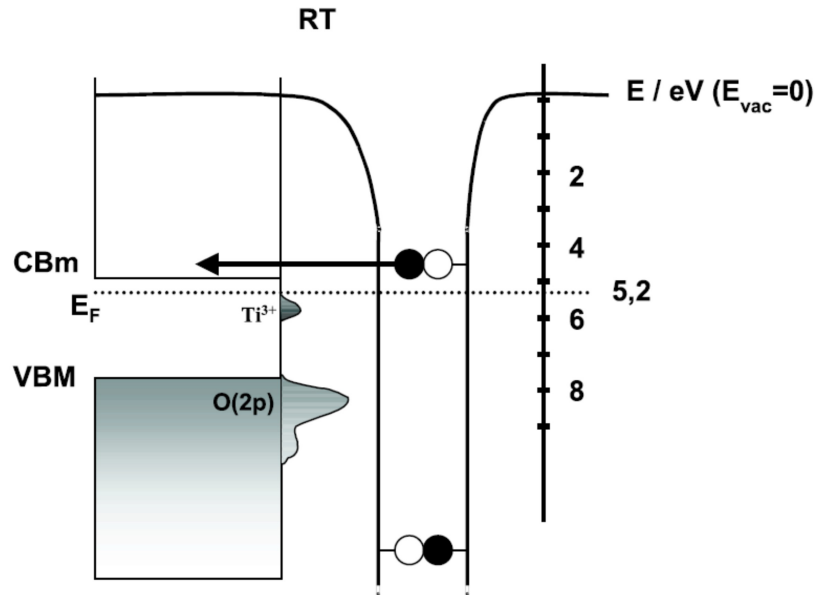


Abbildung 3.5: schematische Darstellung eines resonanten Transfers an einer TiO_2 - Oberfläche (nach [HOEF02])

Überlappen ein besetzter und ein unbesetzter Zustand, so besteht die Möglichkeit eines resonanten Transfers (RT) des Elektrons aus dem besetzten in den unbesetzten Zustand. Dies kann zum einen ein Übergang vom Helium in die Oberfläche sein, falls die Leitungsbandkante der Probe unterhalb des He 2s - Niveaus liegt (vgl. Abb. 3.5). Auf der anderen Seite kann ebenfalls ein Elektron aus der Oberfläche in das zweite, unbesetzte He 2s - Niveau sein, gesetzt den Fall, dass ein entsprechender energetischer Zustand in der Oberfläche vorhanden ist. Für signifikante Beiträge an der Gesamtintensität der Messung setzt eine Valenzbandkante der Oberfläche oberhalb des He 2s - Niveaus voraus. Die Übergangsrate für beide Prozesse ist dann durch Fermis Goldene Regel gegeben.

3.3.3 Auger Neutralization

Hat das Helium-Atom das Elektron aus dem 2s - Orbital verloren, beispielsweise durch einen resonanten Transfer in die Oberfläche, so kann das entstandene Helium-Ion durch Augerneutralisation (AN) relaxieren. Dabei wird der freie Platz im He 1s - Niveau von einem Elektron der Oberfläche eingenommen, welches die Exzess-Energie

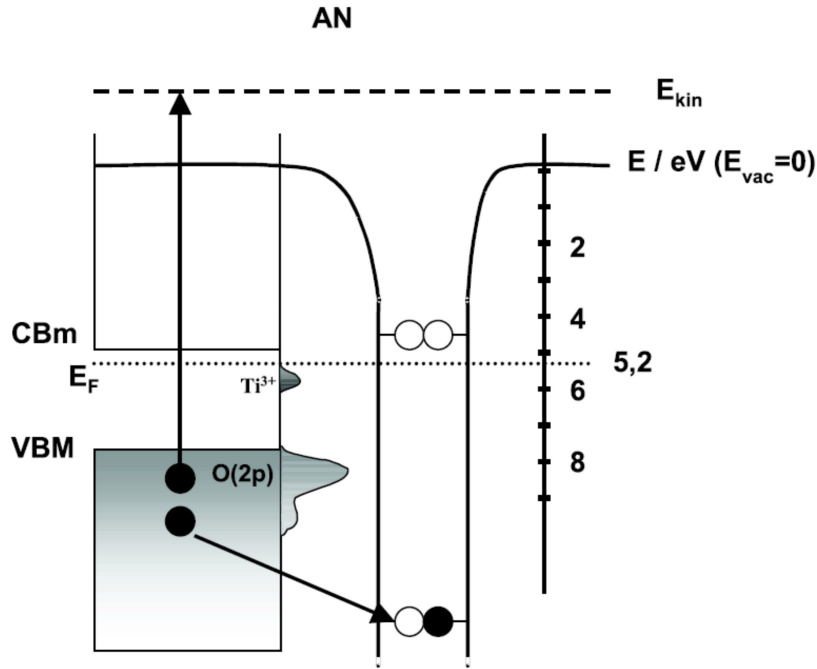


Abbildung 3.6: schematische Darstellung des AN - Prozesses an einer TiO_2 - Oberfläche (nach [HOEF02])

an ein weiteres Elektron der Oberfläche überträgt, das somit emittiert wird. Mit der Bindungsenergie des He 1s - Niveaus $E_{\text{He } 1s}$, der Energie des relaxierenden Elektrons in der Oberfläche E_{rel} , der Energie des emittierten Elektrons E_{em} , der Fermi-Energie der Oberfläche E_F und der Austrittsarbeit der Oberfläche Φ_{Pr} kann dann die Energiebilanz für diesen Prozess aufgestellt werden. Die mittlere Energie der beteiligten Elektronen bezogen auf das Fermi-Niveau lautet dann $\Delta E = E_F - (E_{\text{em}} - E_{\text{rel}}) / 2$. Unter Angabe des Ionisierungspotentials $IP = \Phi_{\text{Pr}} + E_F - E_{\text{He } 1s}$ lautet die Bilanz dann nach [HOEF02]

$$E_{\text{kin,Pr}} = IP - 2 \cdot (\Phi_{\text{Pr}} - \Delta E) \quad (3.19)$$

Für die Energieverteilung $N(E)$ der emittierten Elektronen gilt mit der Oberflächen-Zustandsdichte $D(E)$ und den Übergangsmatrixelementen M_1, M_2 nach [HOEF02] näherungsweise

$$N(E) \propto \int_{-E}^E M_1 D(E+x) \cdot M_2 D(E-x) dx \quad (3.20)$$

3.3.4 Autodetachment

Nach einem resonanten Transfer eines Elektrons aus der Oberfläche in das Helium-Atom ist eine Abregung durch die Selbstablösung (Autodetachment, AU) wahr-

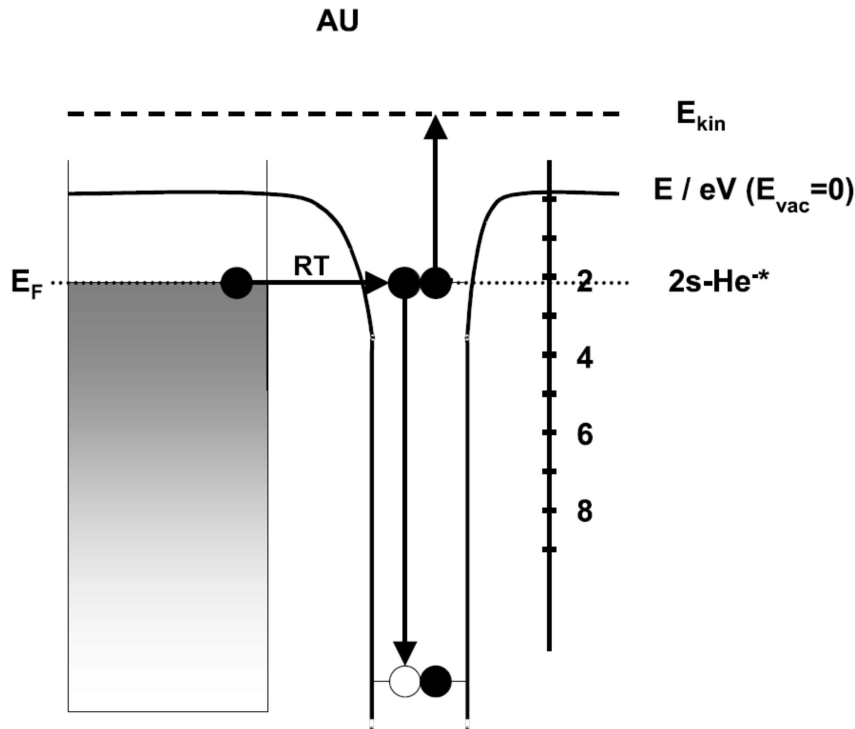


Abbildung 3.7: schematische Darstellung des AU - Prozesses (nach [HOEF02])

scheinlich. Hierbei relaxiert eins der Elektronen, während das andere mittels der Überschussenergie emittiert wird (vgl. Abb. 3.7).

Der beschriebene Prozess liefert einen einzigen Peak im Spektrum, der im Allgemeinen an der Fermi-Kante liegt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des He^{-*} - Zustands hat der Peak eine Halbwertsbreite von etwa 0,5 eV (vgl. [HOEF02]).

Neben diesem Prozess ist nach dem resonanten Transfer eines Elektrons aus der Oberfläche in das Helium-Atom auch ein AD - Prozess möglich, bei dem beide Elektronen aus dem He 2s - Niveau emittiert werden.

3.4 Quadrupole Mass Spectroscopy (QMS)

Ein Quadrupol Massenspektrometer besteht aus einem Ionisationsraum, einem Detektor, sowie aus einem massenselektiven Element aus vier Metallstäben. Diese Metallstäbe werden benutzt, um ein Quadrupolpotential zu erzeugen. Ein solches Feld lässt sich dabei exakt nur Stäben mit hyperbolischem Querschnitt oder von vier Ladungen hyperbolischen Querschnitts erzeugen. In der Realität zeigt sich jedoch, dass es keinen großen Unterschied macht, ob man die oben erwähnten Stäbe verwendet oder einfach zylinderförmige (vgl. Abb. 3.8).

Ein Quadrupolmassenspektrometer misst mittels dieses Aufbaus die Zusammensetzung des Restgases eines Vakuumrezipienten, indem Gasteilchen ionisiert und mas-

senselektiv detektiert werden. Die gemessenen Intensitäten können dann bei exakter Eichung auf Partialdrücke von Gasen zurückgerechnet werden.

An die vier Metallstäbe wird eine wechselseitig diagonal geschaltete Kombination ei-

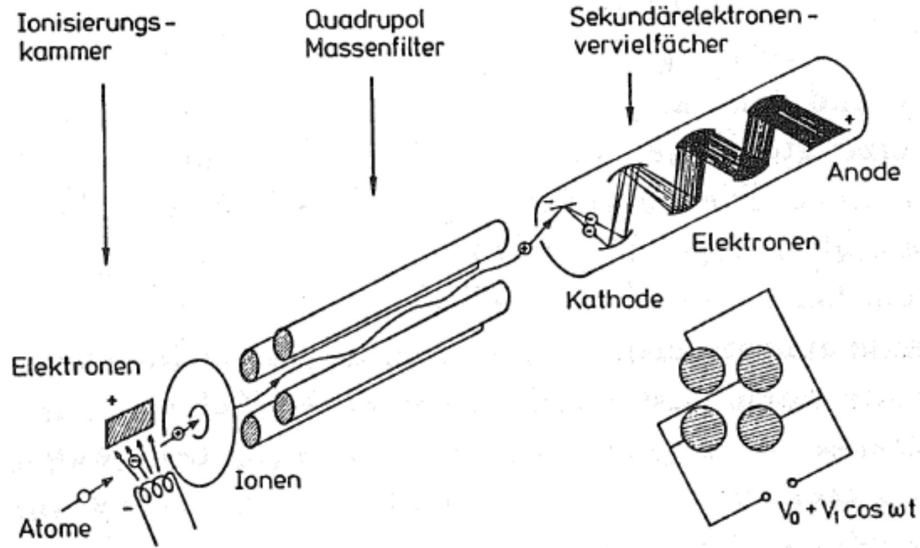


Abbildung 3.8: Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers (aus: [GOEP91])

ner Wechselspannung und einer statische Gleichspannung angelegt. Der Ionenstrahl, welcher von der Ionenquelle kommt wird nun mittig durch die vier Stäbe geleitet. Aus dem hyperbolischen Potential und den Newtonschen Bewegungsgleichungen können die Bewegungsgleichungen der Teilchen durch das Quadrupol-Massenspektrometer ermittelt werden.

Die Beschreibung eines hyperbolischen Potentials lautet:

$$\phi(x, z) = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2) \quad (3.21)$$

Damit ergibt sich die Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\ddot{\vec{r}} = -q\nabla\phi(x, z) = -\frac{q}{r_0^2} \cdot \phi_0 \cdot \vec{r} \quad (3.22)$$

Diese führt zu folgendem System aus Differentialgleichungen:

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} \cdot \phi_0 \cdot x = 0 \quad (3.23)$$

$$\ddot{z} + \frac{q}{mr_0^2} \cdot \phi_0 \cdot z = 0 \quad (3.24)$$

Dabei liegt die X-Z-Ebene senkrecht zum Stabsystem, die Y-Achse parallel dazu. Dementsprechend treten in Y-Richtung keine Kräfte auf, sodass diese im Differentialgleichungssystem nicht auftaucht.

Setzt man das Potential $\phi_0 = U + V \cos(\omega t)$ ein, welches durch die an den Metallstäben anliegenden Wechsel- und Gleichspannungen erzeugt wird und führt die Substitutionen 3.25 durch, so erhält man die Mathieuschen Differentialgleichungen 3.26.

$$\begin{aligned} a &= \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \\ b &= \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \\ \tau &= \frac{1}{2}\omega t \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau))x &= 0 \\ \frac{d^2z}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau))z &= 0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen ergeben dann die Ionenflugbahnen. Obwohl beliebig viele komplexe numerische Lösungen existieren, lassen diese sich recht einfach charakterisieren. Interessant für unseren Fall sind nur die stabilen Lösungen, da nur Ionen, die sich auf einer stabilen Trajektorie befinden, den Analysator passieren können. In Abbildung (3.9) sind die stabilen Lösungen schraffiert; auf der X-Achse ist dabei die Variable b aufgetragen, auf der Y-Achse die Variable a. Durch Variation der Gleich- und Wechselspannungsanteile lässt sich folglich einstellen, welche Teilchen das QMS passieren und zum Detektor gelangen können.

Das Massenspektrometer wird dabei bei konstantem Verhältnis a/b , dh. konstantem

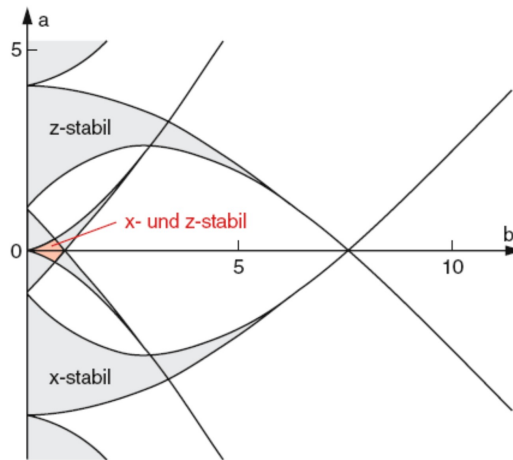


Abbildung 3.9: stabile Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen (aus: [DEM3])

U/V betrieben. Dadurch liegen die Bestandteile des Gases auf einer Geraden durch

den Nullpunkt; die exakte Lage einer Masse hängt dabei vom Wert a ab. Je nach Wahl dieser Arbeitsgeraden liegt ein mehr oder weniger großer Teil der Massen im stabilen Bereich und kommt durch das Spektrometer. Der Arbeitspunkt eines idealen Quadrupols, bei dem nur noch eine einzige Masse eine stabile Lösung aufweist, liegt dabei etwa in den Punkten $a \approx 0,237$ und $b \approx 0,706$. Der reale Betrieb findet jedoch mit einem etwas kleineren U/V -Verhältnis statt, da bei idealer Auflösung Δm die Intensität zu klein, und somit die notwendige Integrationszeit viel zu groß wäre.

Kapitel 4

Apparativer Aufbau

An einer Ultrahochvakuum-Anlage sind Geräte verbaut, welche die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messmethoden implementieren. Diese Anlage ist rein auf Spektroskopie ausgerichtet und umfasst desweiteren neben einer Schleusenkammer auch Vorrichtungen zur Präparation und Behandlung der Proben. Im Folgenden werden der Aufbau der Anlage sowie die Umsetzung der Präparations-, Behandlungs- und Messmethoden in den wesentlichen Punkten beschrieben.

Die auf spektroskopische Messungen spezialisierte UHV-Apparatur in Labor 410 besteht aus drei voneinander getrennten Rezipienten. Um die Hauptkammer, die im Folgenden „UHV-Kammer“ genannt wird, sind eine Schleusenkammer und eine Reaktionskammer angeordnet.

Mithilfe der Schleuse ist ein Transfer einer Probe in die Anlage innerhalb von zwei Stunden möglich. Sie besitzt ausserdem einen Probenfahrstuhl, in dem vier Proben gleichzeitig aufbewahrt werden können, sodass mehrere Proben ohne Wartezeit und ohne Kontakt zur Atmosphäre nacheinander gemessen werden können. Ein magnetisch gelagerter Transferstab dient dabei zur Beförderung der Proben in die UHV-Kammer.

4.1 UHV-Kammer

In Abbildung (4.2) ist die obere Ebene der UHV-Kammer dargestellt. Daran montiert ist neben einem Sichtfenster und einer Lampe eine Turbomolekularpumpe. Es befinden sich in dieser Ebene desweiteren Durchführungen zur Transfer- und zur Reaktionskammer, welche mit Schieber-Ventilen versehen sind, sowie ein LEED-System und ein Massenspektrometer.

Die untere Ebene des Rezipienten ist in Abbildung (4.3) dargestellt. Dort finden sich für die Probenpräparation zwei Metall- und ein Salzverdampfer, sowie ein Vierfach - Alkali-Dispenser. Neben einem weiteren Sichtfenster sind dort ausserdem eine Röntgenquelle, sowie eine Quelle für He^* -Atome und UV-Strahlung kombiniert mit einer Elektronenkanone vorhanden. Als energiedispersives Element zur Analyse der

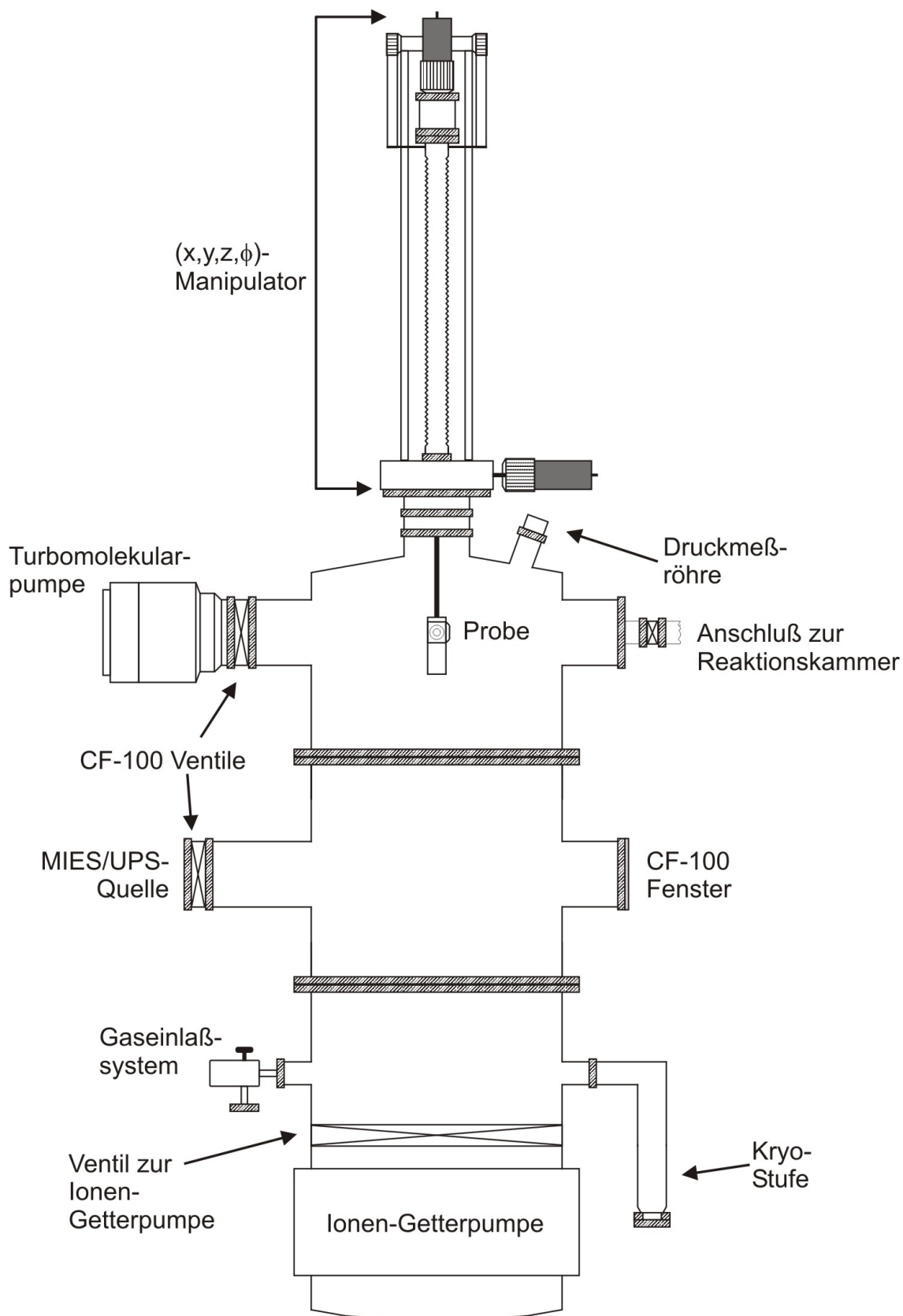


Abbildung 4.1: UHV Kammer - quer (aus [FRER07])

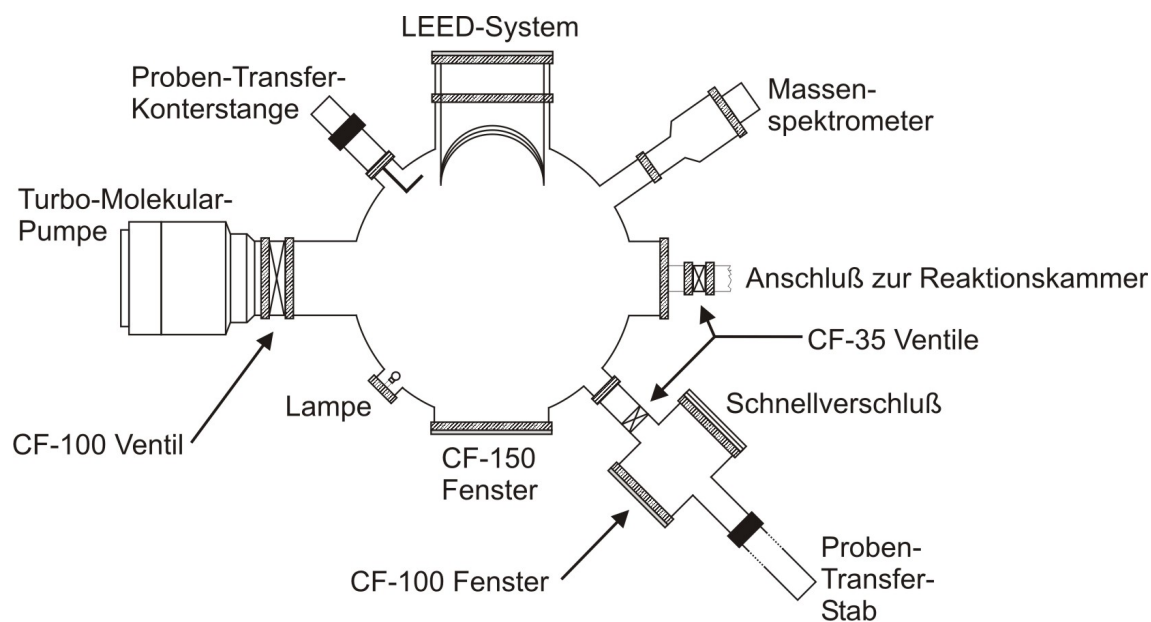


Abbildung 4.2: UHV Kammer - obere Ebene (aus [FRER07])

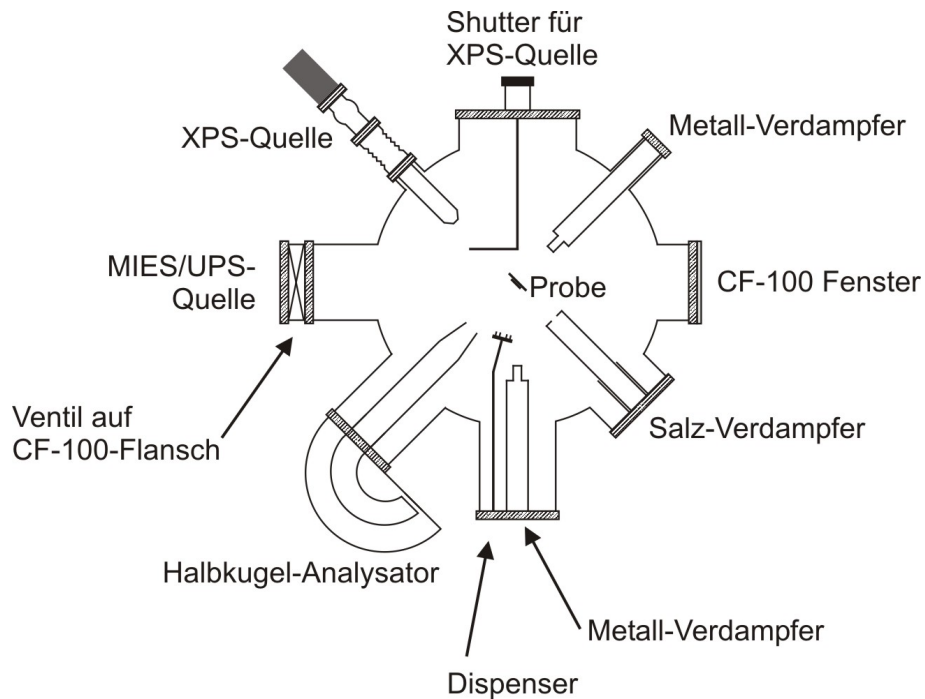


Abbildung 4.3: UHV Kammer - untere Ebene (aus [FRER07])

Elektronen bei den durchgeführten Messungen ist ein Halbkugelanalysator (HKA) mit einem Channeltron montiert.

Unterhalb beider Ebenen befinden sich zwei Feindosierventile für Gasangebote, eine Kühlfalle und eine Elektronenquelle zur Ladungskompensation, sowie ein Kombinationsgerät aus Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe. Oberhalb der vorgehend beschriebenen Ebenen findet sich ein Bypass-System, mit dessen Hilfe Gasproben aus der Reaktionskammer zur massenspektroskopischen Untersuchung entnommen werden können. Die gesamte Apparatur im Querschnitt ist in Abbildung (4.1) dargestellt.

4.1.1 MIES-Quelle

Die MIES-Quelle ist eine Konstruktion der Arbeitsgruppe ([STRA00]), welche in einem mehrstufig bepumpten System mittels zweier Gasentladungen metastabile Heliumatome sowie ultraviolettes Licht erzeugt. Gleichzeitig entstandene Helium-Ionen werden im Anschluss durch einen Kondensator abgelenkt. Die Trennung der metastabilen Atome von den Photonen geschieht mittels Flugzeittrennung (TOF), hier durch ein motorbetriebenes Rad mit ausgestanzten Fenstern, den sogenannten „Chopper“. Auf diese Art können die Spektroskopie-Methoden UPS und MIES gleichzeitig an einer Probe durchgeführt werden.

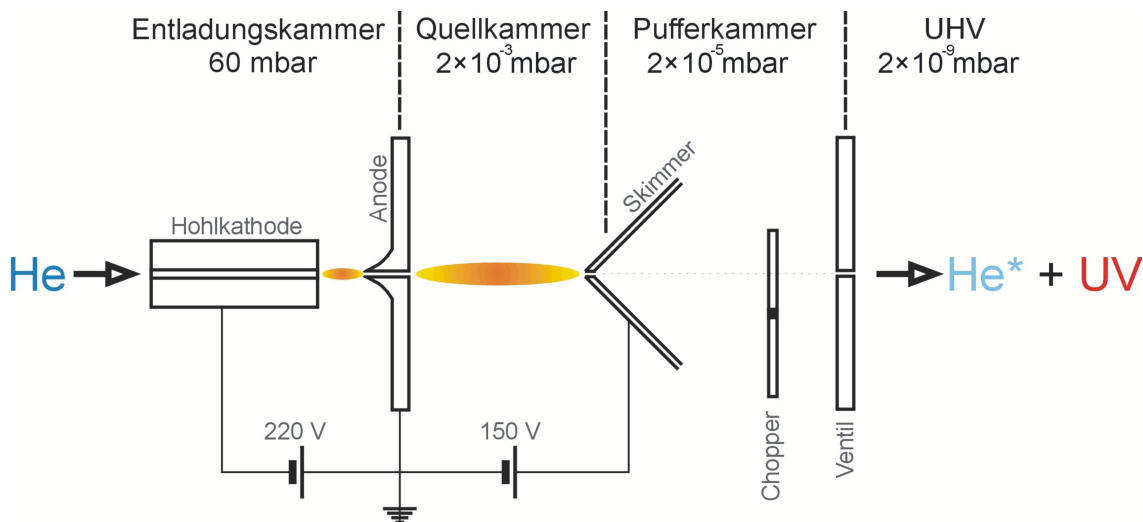


Abbildung 4.4: schematischer Aufbau der MIES-Quelle (nach [SCHW07])

4.1.2 Röntgenquelle

Die verwendete Röntgenquelle der Firma Leybold vom Typ RQ-20/38C besitzt eine Doppel-Anode, sodass im Betrieb zwischen zwei Anregungsenergien gewählt werden

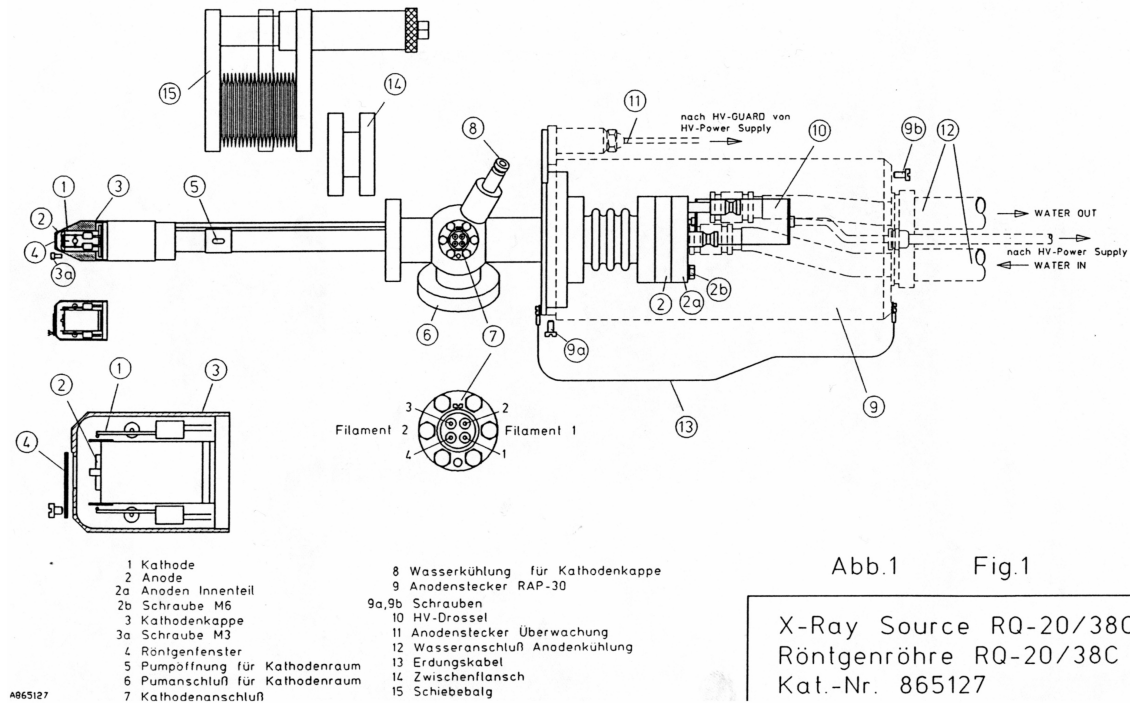


Abbildung 4.5: Leybold Röntgenquelle RQ-20/38C (aus [SCHW07])

kann. In unserem Fall liegen die verwendeten Linien bei 1253,6 eV für die Magnesium K_{α} - und 1486,6 eV für die Aluminium K_{α} - Linie. Die Betriebsparameter betragen 10 kV für Magnesium und 11 kV für Aluminium bei einem Entladungsstrom von 30 mA. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt.

Im Betrieb fällt die Röntgenstrahlung unter 80° zur Probennormalen ein. Der Analysator befindet sich in der gleichen Ebene unter 90° zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung.

4.1.3 Halbkugelanalysator

Als energieselektiver Detektor bei allen elektronenspektroskopischen Methoden wird ein Halbkugelanalysator vom Typ VSW HA100 in Kombination mit einem Channeltron verwendet. Der Halbkugelanalysator (HKA) lässt dabei nach [ERTL85] nur Elektronen der Energie E_0 durch, welche bei einer am Kugelkondensator angelegten Spannung U die Gleichung (4.1) bzgl. der Radien R_1 , R_2 des Kugelkondensators erfüllen (Herleitung vgl. [VOIG04]).

$$eU = E_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (4.1)$$

Die Auflösung des HKA beträgt dann laut Herstellerangaben: [VSW]

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0,024 \quad (4.2)$$

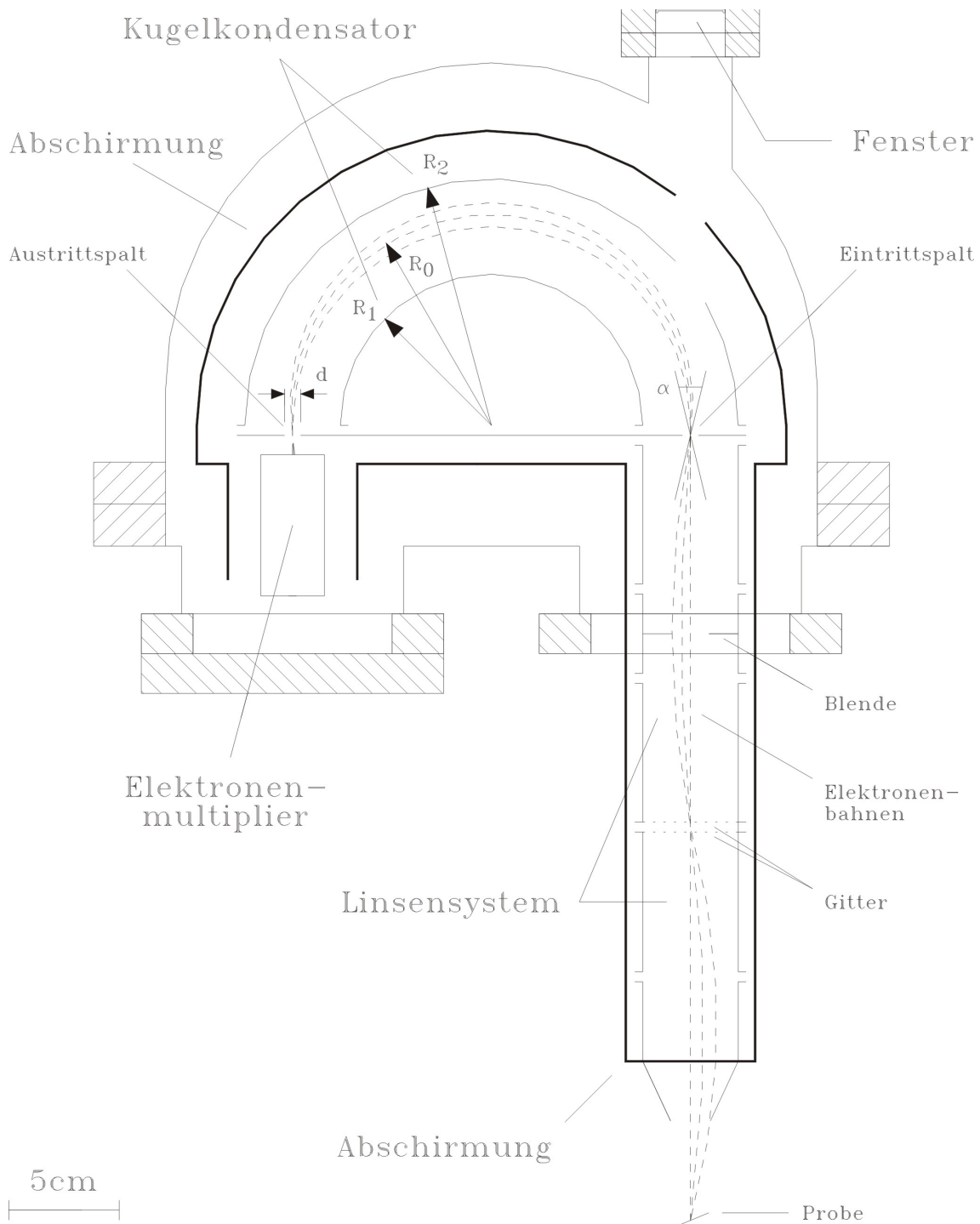


Abbildung 4.6: Aufbau des Halbkugelanalysators (aus [SCHW07])

Die Messungen werden dabei im „Fixed Analyser Transmission“ - Modus durchgeführt, bei dem die Passenergie E_0 des HKA konstant gehalten und stattdessen der Retardierungsfaktor des Eingangssystems $R = \frac{E_{\text{kin}}}{E_0}$ angepasst wird. Die für die verschiedenen Messmethoden verwendeten Passenergien und zugehörigen Auflösungsvermögen des Analysators nach Gleichung (4.1) sind in Tabelle (4.1) aufgetragen.

MIES / UPS:	$E_0 = 9 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,22 \text{ eV}$
XPS Übersichtspektren:	$E_0 = 90 \text{ eV}$	$\Delta E = 2,2 \text{ eV}$
XPS Detailspektren:	$E_0 = 44 \text{ eV}$	$\Delta E = 1,1 \text{ eV}$

Tabelle 4.1: verwendete Passenergien und Auflösungsvermögen des HKA

4.1.4 Aufladungskompensation

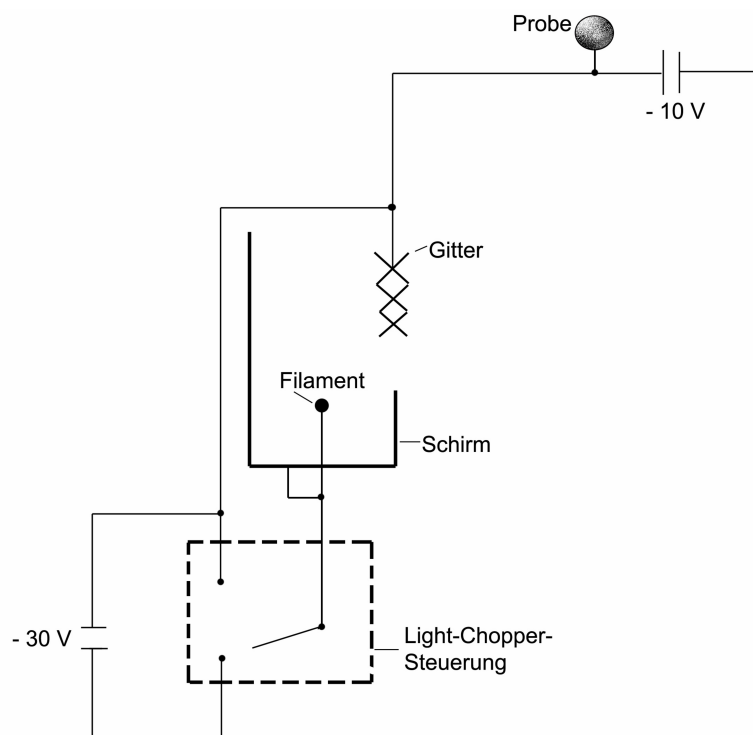


Abbildung 4.7: Aufbau der Aufladungskompensation (aus [SCHW07])

Zur Aufladungskompensation verfügt die Anlage über ein System, das mit „Active Potential Provision“ (APP) bezeichnet wird. Dabei wird die Probe in den Totzeiten zwischen den Time-of-Flight (TOF) - getrennten MIES- und UPS-Signalen mittels eines Kleinspannungspotentials von maximal 30 V mit Elektronen versorgt (vgl.

Abb. 4.7). Damit wird es möglich, auch Messungen an schlecht leitenden Proben durchzuführen. Dies wird besonders im vorliegenden Projekt von Bedeutung sein, da alle relevanten Proben elektrisch isolierend sind.

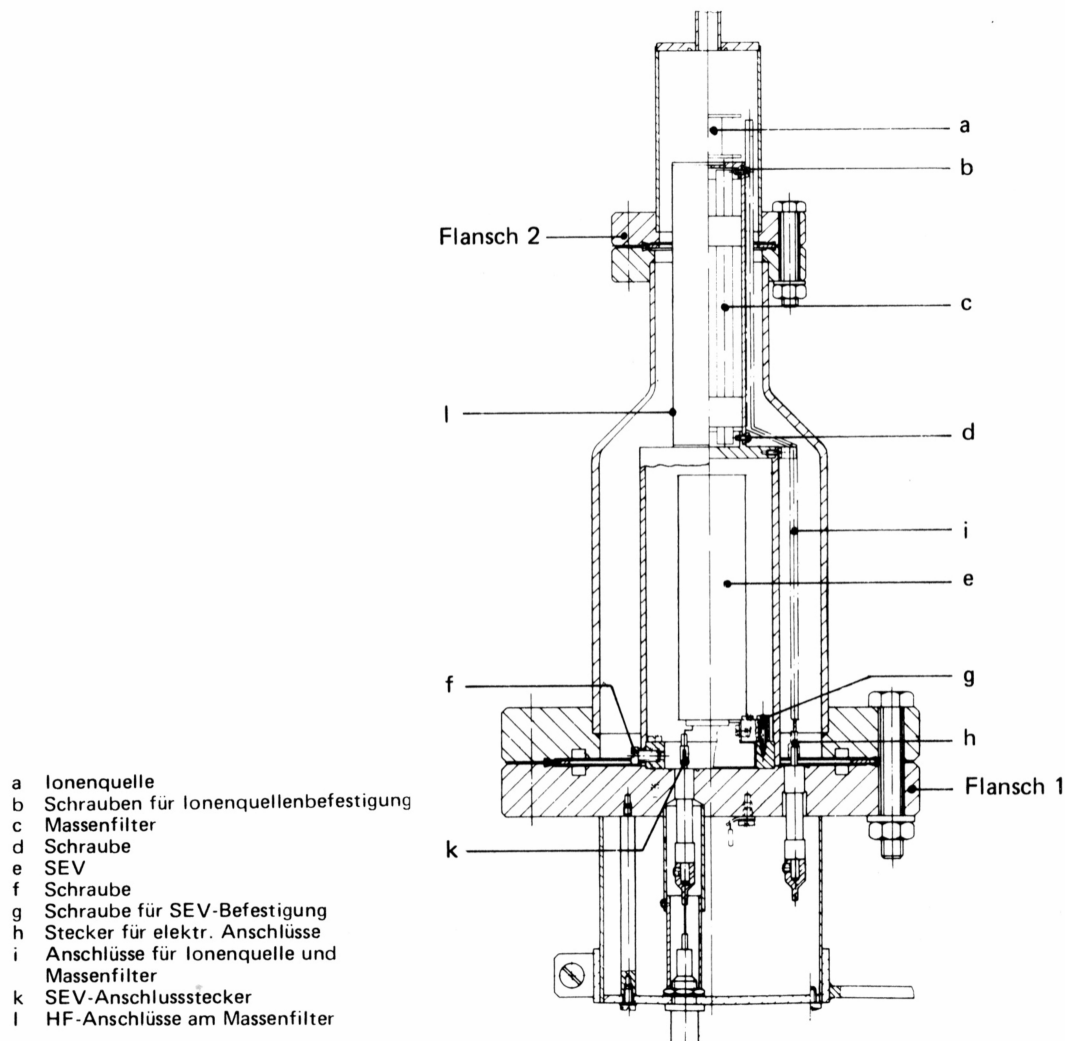


Abbildung 4.8: Aufbau des Quadrupolmassenspektrometers (aus [SCHW07])

4.1.4.1 Quadrupol-Massenspektrometer

Der Aufbau der verwendeten Quadrupolmassenspektrometer nach Abschnitt 3.4 ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Dabei bezeichnet „Massenfilter“ in der Abbildung das Quadrupol-System. Die Detektion der Ionen geschieht, wie abgebildet, mittels eines Sekundärelektronenverstärkers (SEV), die Ionisation wird durch Elektronenstöße im Ionisationsraum erreicht. Nach Herstellerangaben beträgt die Auflösung dabei $\Delta m = 0,5 \text{ u}$, die Nachweisgrenze liegt bei etwa $2 \cdot 10^{-13} \text{ mbar}$.

4.1.5 Metallverdampfer

Zur Herstellung von Metall-Schichten im Vakuum wurde ein Metallverdampfer vom Typ EFM 3 der Firma Omicron verwendet. Dieser Elektronenstrahlverdampfer ist ausgelegt zum Betrieb mit Metallstäben vom Durchmesser 1 – 3 mm oder ersatzweise Tiegel, die mit dem zu verdampfenden Material befüllt sind. Der Verdampfer erzeugt einen Strahl, dessen Durchmesser etwa 10 mm auf der Probenoberfläche hat und dabei sehr homogen ist. Anlagenbedingt kann allerdings nicht gleichzeitig verdampft und gemessen werden, der Positionswechsel dazwischen dauert etwa 20 s.

4.1.6 Gaseinlass

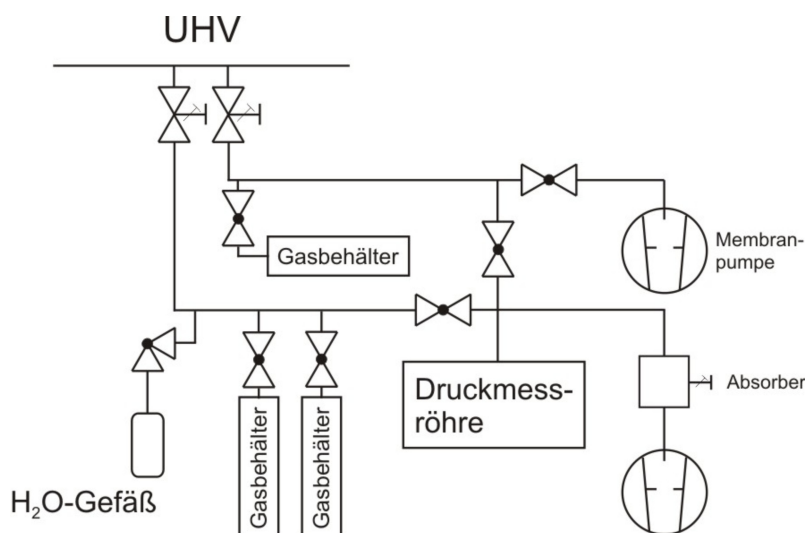


Abbildung 4.9: schematischer Aufbau des Gaseinlasssystems (aus [SCHW07])

Das in Abbildung 4.9 dargestellte Gaseinlasssystem ermöglicht das gezielte Anbieten von bis zu drei verschiedenen Gasen und einer Flüssigkeit. Je zwei davon können dabei unabhängig von einander dosiert werden. Um die Reinheit der angebotenen Gase zu gewährleisten besteht die Möglichkeit, das System zu beumpfen und zu heizen. Als Absorber in der Abbildung dargestellt sind dabei eine Kühlfalle zum Ausfrieren von Wasser mittels flüssigem Stickstoff sowie ein Zeolith-gefüllter Behälter zur Absorption des Ölnebels aus den Drehschieberpumpen.

4.2 Reaktionskammer

Für die Untersuchung von Proben nach Gasangeboten mit sehr großen Angebotsmengen steht an den UHV - Rezipienten angeschlossen eine Reaktionskammer [VOIG04] zur Verfügung. An dieser Kammer montiert sind als Vorrichtungen zur Probenreinigung und -behandlung eine Sputtergun sowie eine glasummantelte Plasmaelektrode.

Desweiteren steht ein Gaseinlasssystem analog zur Hauptkammer bereit, der schematische Aufbau dazu ist in Abbildung (4.10) dargestellt. Zur Analyse des angebotenen Gases existiert ein Bypass zur Hauptkammer mit Feindosierventil, sodass Gas aus der Reaktionskammer in die UHV - Kammer eingelassen und mit dem Quadrupol-Massenspektrometer untersucht werden kann.

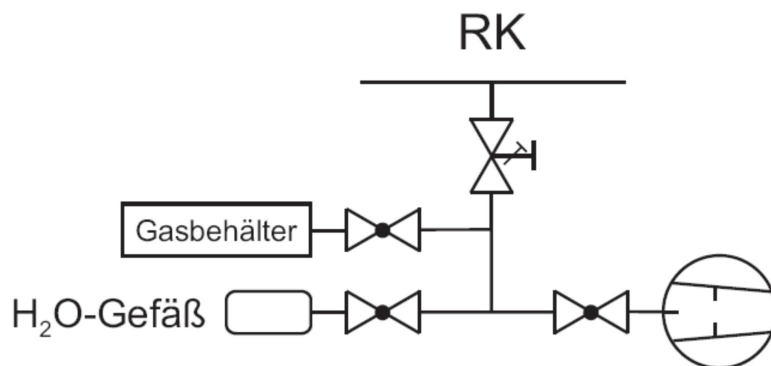


Abbildung 4.10: schematischer Aufbau des Gaseinlasssystems der Reaktionskammer (aus [VOIG04])

Kapitel 5

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu den untersuchten Proben vorgestellt. Dazu gehört eine Beschreibung der Probenpräparation, die Charakterisierung der Proben mit den vorgestellten spektroskopischen Methoden, sowie gegebenenfalls die im Anschluss relevanten weiteren Experimente. Zuerst sollen dazu die Ergebnisse für eine reine in situ präparierte Calciumschicht gezeigt werden, von der ausgehend die Präparation der weiteren Proben abgeleitet wurde. Weiter werden die Ergebnisse für Branntkalk, gelöschten Kalk und Kalkstein in dieser Reihenfolge präsentiert. Bei allen diesen Proben soll wiederum von einer in situ präparierten Schicht ausgegangen und diese mit einer hochreinen Pulverreferenz verglichen werden. Schlussendlich soll dann jeweils die Anwendung der so erlangten Ergebnisse auf eine reale, industrielle Probe demonstriert werden.

5.1 Calcium

Da die Kenntnis der Strukturen von reinem Calcium wie auch einigen seiner Verbindungen für die spätere Auswertung wichtig wird und alle weiteren in situ zu präparierenden Schichten vom Calcium ausgehend erzeugt werden müssen, folgt hier zunächst die Präparation und Charakterisierung einer reinen Calciumschicht. Anschließend sollen einige Gasangebotsmessungen gezeigt werden, welche dabei hilfreich sind, die verschiedenen Kalkspezies in den Messungen sauber identifizieren und auch selbst zu produzieren.

Präparation

Die Präparation einer Calciumschicht geschah auf einem Silicium-Wafer mit (100) Oberfläche, da dieser leicht zu reinigen ist, inert gegenüber den Kalkspezies und in den Spektren keine Überlappung mit den anderen vorhandenen Strukturen erzeugt. Aufgrund der Reaktivität von Calcium wurde das Wasser des Restgases in der UHV-Anlage während der Präparation und der Messungen durch Kühlung eines Teils der Anlage mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Silicium-Unterlage wurde

vor dem Aufbringen der Schicht durch „Flashen“, also ein kurzes, schnelles Heizen bis auf 1050 °C, gereinigt. Um eine Calcium-Schicht von etwa 5 nm Dicke zu erhalten wurde 5 Minuten bei einem Flux (Ionenstrom auf einem Sondenblech) von 500 nA verdampft. Bei einem Heizstrom von 1,7 A und einer Spannung von 220 V bedeutete dies einen Emissionsstrom auf den Tiegel von etwa 21 mA.

Charakterisierung

Die hier vorgestellten Ergebnisse dienen im weiteren Verlauf als Ansatz zur Identifizierung metallischer Spezies in Proben mit mehreren Anteilen. Zunächst werden Reinheit der Probe und Schichtdicke anhand der XPS Messungen bestimmt. Die aus den Detailmessungen gewonnenen Halbwertsbreiten und Positionen der Peaks können dabei später als Vorgaben für die Anpassung von Ausgleichskurven verwendet werden. Die Abwesenheit von Adsorbaten auf der Oberfläche wird danach mittels MIES gezeigt.

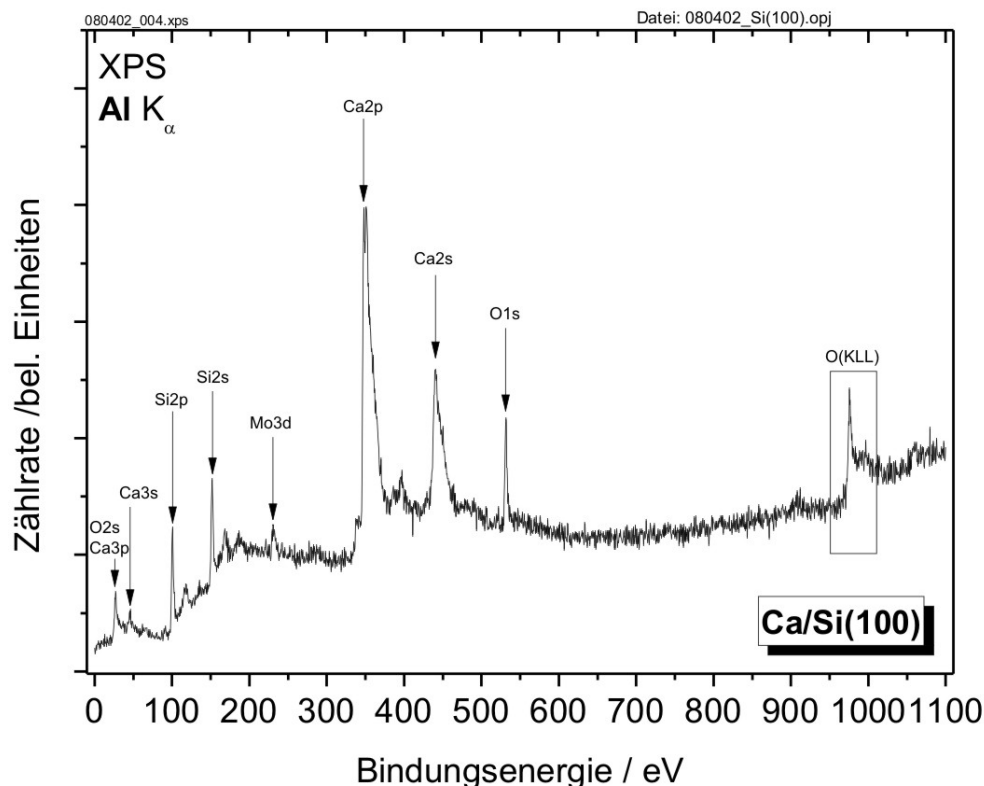


Abbildung 5.1: XPS Übersichtsspektrum einer frisch präparierten Calcium-Schicht

XPS

Im XPS Übersichtsspektrum (Abb. 5.1) erkennt man neben Molybdän vom Probenhalter noch Anteile des Silicium-Wavers, der als Unterlage benutzt wurde. In folgenden Messungen wird auf diese beiden Peaks nicht speziell weiter eingegangen, da sie dort die gleiche Herkunft besitzen und für das Experiment nur insofern von relevant sind, dass aus der abgeschwächten Intensität der Unterlage auf die Schichtdicke geschlossen werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.1.2).

Trotz sorgfältiger Präparation ist noch ein Restanteil Sauerstoff zu sehen, welcher zum Teil aus der natürlichen Oxidschicht der Unterlage stammt. Zum anderen Teil wird die Verunreinigung aber auch durch die hohe Reaktivität des reinen Calciums niemals ganz zu vermeiden sein. Anhand dieser Messung wurde bei späteren Angebotsexperimenten die Dicke der aufgetragenen Calciumschicht bestimmt.

MIES/UPS

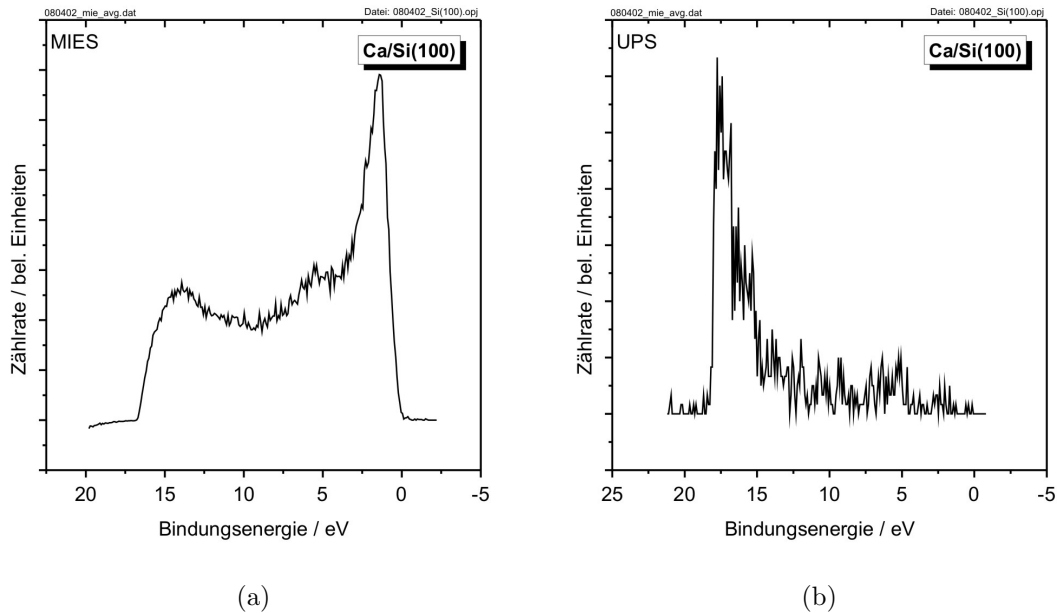


Abbildung 5.2: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer frisch präparierten Calcium-Schicht auf einem Si(100) - Waver

Das MIES-Spektrum der gerade präparierten Calcium-Schicht unterscheidet sich deutlich vom UPS-Spektrum (Abb. 5.2). Aufgrund der Unempfindlichkeit von UPS gegenüber s-artigen Zuständen ist die Intensität des Signals im UPS-Spektrum sehr gering, es können weder der Calcium 4s - Peak noch die Fermi-Kante aufgelöst werden. Im MIES-Spektrum findet sich ein einzelner Peak bei 19,8 eV mit einer Halbwertsbreite von 0,7 eV, der aus einem Autodetachment-Prozesses (AU) der

Calcium 4s - Elektronen herrührt. Auf der linken Seite beider Spektren findet sich ein Peak, dessen Elektronen aus der Wechselwirkung mit den Atomen der Probe Energie verloren haben, der sogenannte Sekundärelektronen-Peak.

Gasangebote

Für die Präparation der Oxid-, Hydroxid- und Karbonat-Schichten mit Hilfe eines Metallverdampfers und eines Gaseinlasssystems ist eine Kenntnis der Reaktionen frischer Calcium-Schichten mit Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid wichtig. Die Messergebnisse bezüglich dieser Reaktionen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Der Vollständigkeit halber ist auch die Reaktion mit Kohlenmonoxid aufgeführt. Die präsentierten Angebotsmessungen mit Sauerstoff und Wasser wurden dabei im Rahmen seiner Studienarbeit von Fabian Bebensee durchgeführt.

O₂

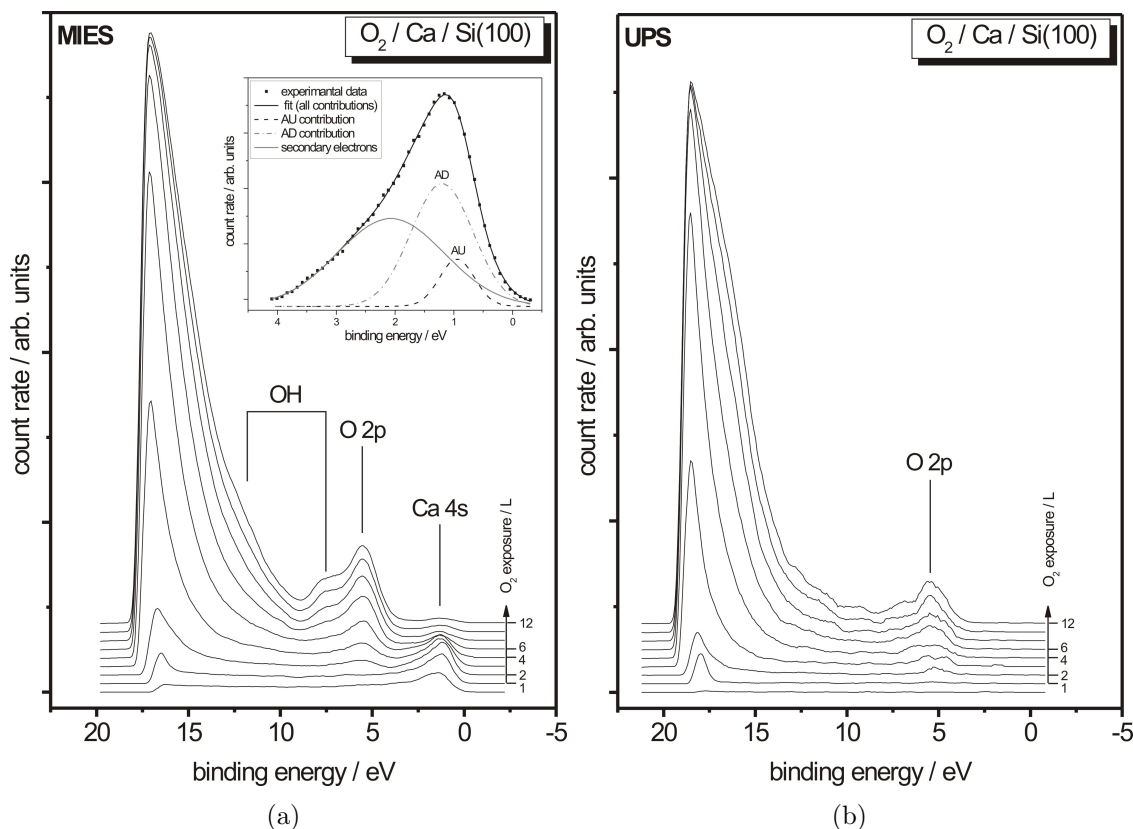


Abbildung 5.3: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Sauerstoff-Angebots auf einer Calciumschicht [BEBE08]

In Abbildung 5.3 sind MIES und UPS Spektren einer Calciumschicht während eines laufenden Sauerstoffangebots dargestellt. Man erkennt im untersten MIES Spektrum

neben wenigen Sekundärelektronen eine Struktur die vom Autodetachment-Prozess herrührt. Diese nimmt mit zunehmendem Angebot immer weiter ab, während ein Peak bei etwa 5,5 eV heraus wächst, welche dem Sauerstoff 2p - Orbital zugeordnet werden kann. Daneben tauchen ebenfalls zwei Peaks bei 7,6 eV und 11,8 eV auf, welche durch Hydroxidgruppen hervorgerufen werden. Diese stammen vom Wasser aus dem Restgas im Rezipienten und lassen sich nicht vollständig vermeiden. In den UPS Spektren erkennt man den gleichen Trend eines anwachsenden Sauerstoff 2p - Orbitals. Bei beiden Messmethoden ist eine wachsende Austrittsarbeit festzustellen.

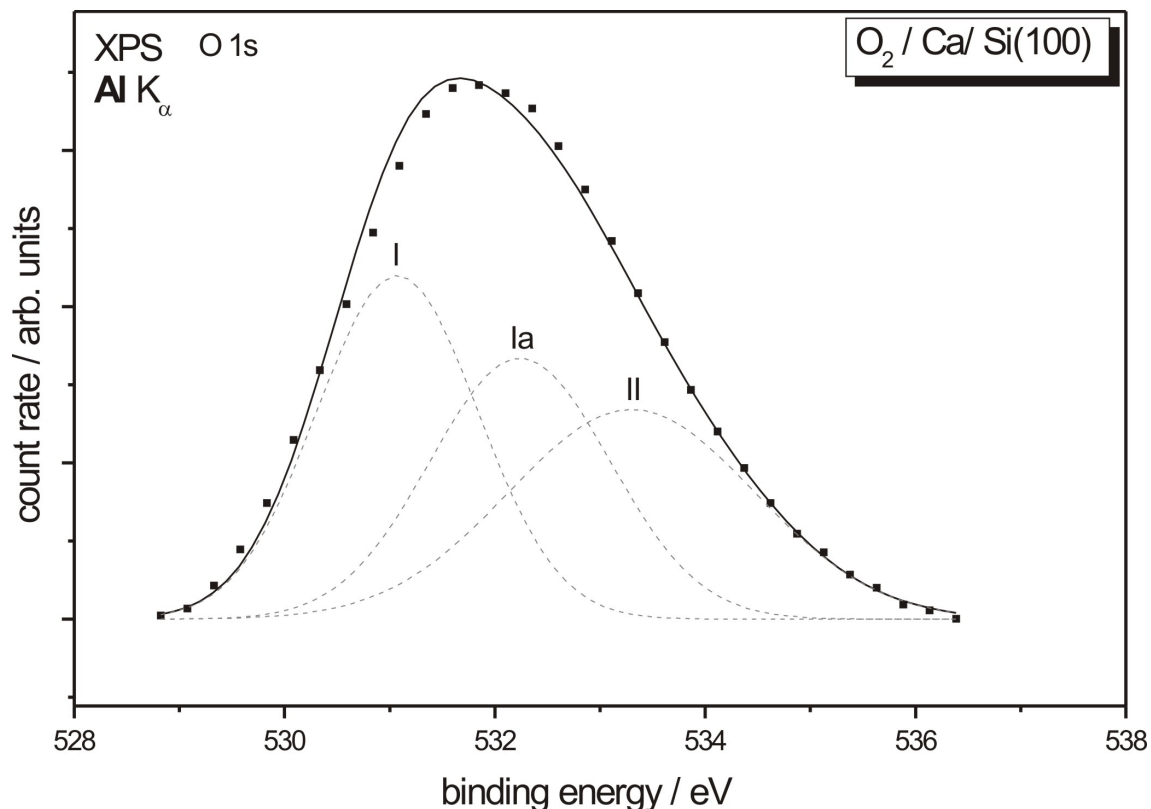


Abbildung 5.4: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Sauerstoff-Angebot auf einer Calciumschicht [BEBE08]

Ein XPS Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks der Schicht nach dem Sauerstoffangebot von insgesamt 12 L ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Dabei repräsentiert der Anteil I bei 531,1 eV Bindungsenergie und mit einer Halbwertsbreite von 1,8 eV Sauerstoffatome am Calcium im Oxid. Der Anteil II bei 533,3 eV mit einer Breite von 2,75 eV spiegelt Sauerstoffatome im Hydroxid wieder. Daneben existiert mit Ia eine zusätzliche chemisorbierte Spezies, die weder oxidisch noch hydroxidisch ist. [BEBE08] Diese Spezies ist Sauerstoff, welcher nicht stöchiometrisch chemisorbiert und dadurch stärker gebunden ist. Es findet also bereits eine Reaktion mit dem Wasser aus dem Restgas statt, bevor die Oxidschicht fertig ausgebildet ist. Für die

Präparation einer Schicht aus Calciumoxid bedeutet das, dass ein Heizen der Probe von Nöten ist, um mögliche adsorbierte Hydroxidgruppen thermisch zu zersetzen und durch die erhöhte Mobilität der Adsorbate die Ausbildung der stöchiometrischen Oxidschicht zu beschleunigen.

H₂O

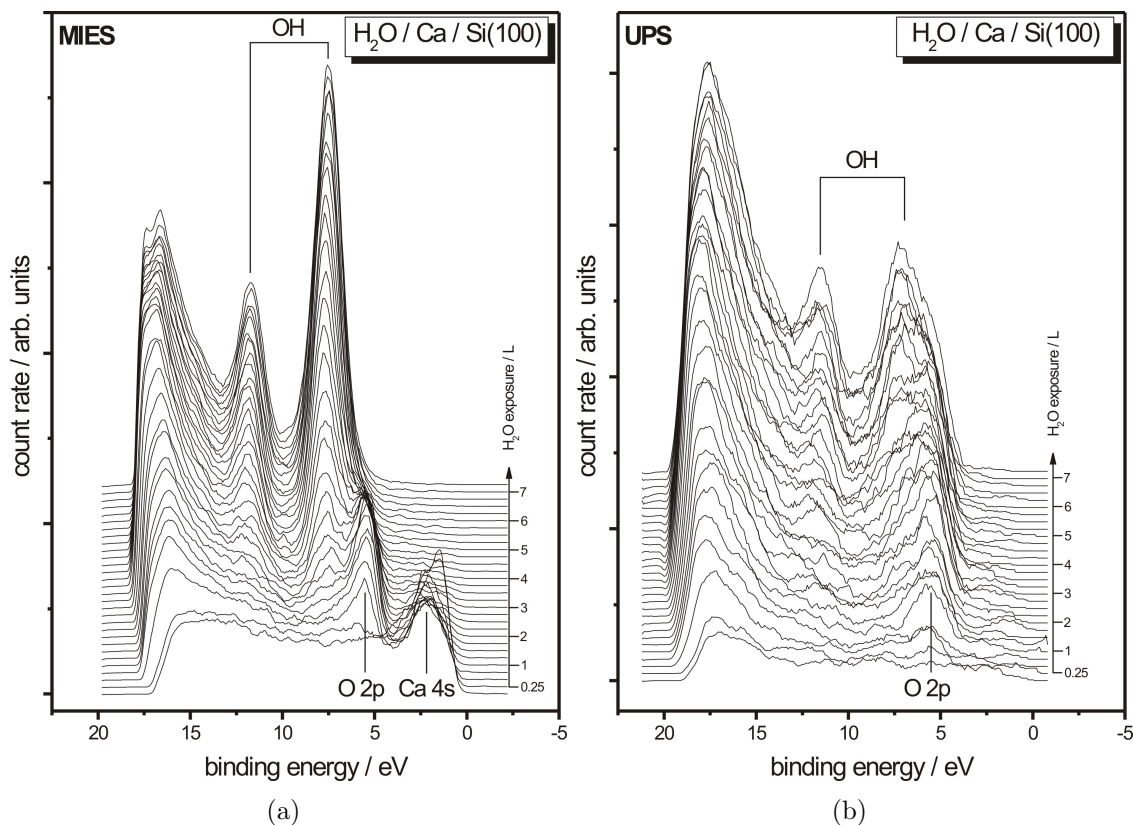


Abbildung 5.5: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Wasser-Angebots auf einer Calciumschicht [BEBE08]

Beim Angebot von Wasser auf einer Calciumschicht zeigen die MIES und UPS Spektren die gleichen Strukturen wie beim Sauerstoff-Angebot. Es ist dabei deutlich erkennbar, dass die Oberfläche zunächst oxidiert wird, bevor sich Strukturen bei 7,6 eV und 11,8 eV (Abb. 5.5), die dem 1π - und dem 3σ -Molekülorbital von Hydroxidgruppen zugeordnet werden können. Es kann damit von einer zunächst vollständigen Dissoziation der Wassermoleküle durch das Calcium ausgegangen werden. Da im UPS-Spektrum auch bei Erreichen der Sättigung weiterhin ein oxidischer Anteil bei 5,5 eV sichtbar bleibt und die Ausdringtiefe dieser Elektronen etwa 2 Monolagen beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass schon die zweite Schicht zum größten Teil oxidisch bleibt und dementsprechend nur die oberste Monolage zum Hydroxid reagiert. Daraus lässt sich schließen, dass der dominierende

Schritt für die Festkörperreaktion die Diffusion ist und dass die Reaktionsrate, die aus diesem Experiment ermittelt werden kann so viel schneller ist, dass diese bei der Anwendung keine Rolle spielt.

Es hat sich herausgestellt, dass bei allen Experimenten mit Wasserangeboten der oxidische Anteil in den XPS Spektren nie ganz verschwunden ist. Aus einer Angebotsmessung, bei der die Probe mit 10^{11} L Wasser beaufschlagt wurde, ist ein XPS Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks in Abbildung 5.6 aufgetragen. Der oxidische Anteil (I) liegt dort bei 530,9 eV und hat eine Halbwertsbreite von 1,8 eV, der hydroxidische Anteil (II) hat eine Bindungsenergie von 532,9 eV und eine Halbwertsbreite von 2,75 eV. Es ist erkennbar, dass der Oxidanteil im Spektrum stark abgesunken, aber nicht komplett zu Gunsten des hydroxidischen Anteils verschwunden ist. Demnach ist davon auszugehen, dass Calcium unter UHV - Bedingungen durch eine Produktschicht gegenüber weiterem adsorbierten Wasser passiviert und nicht vollständig umgesetzt wird.

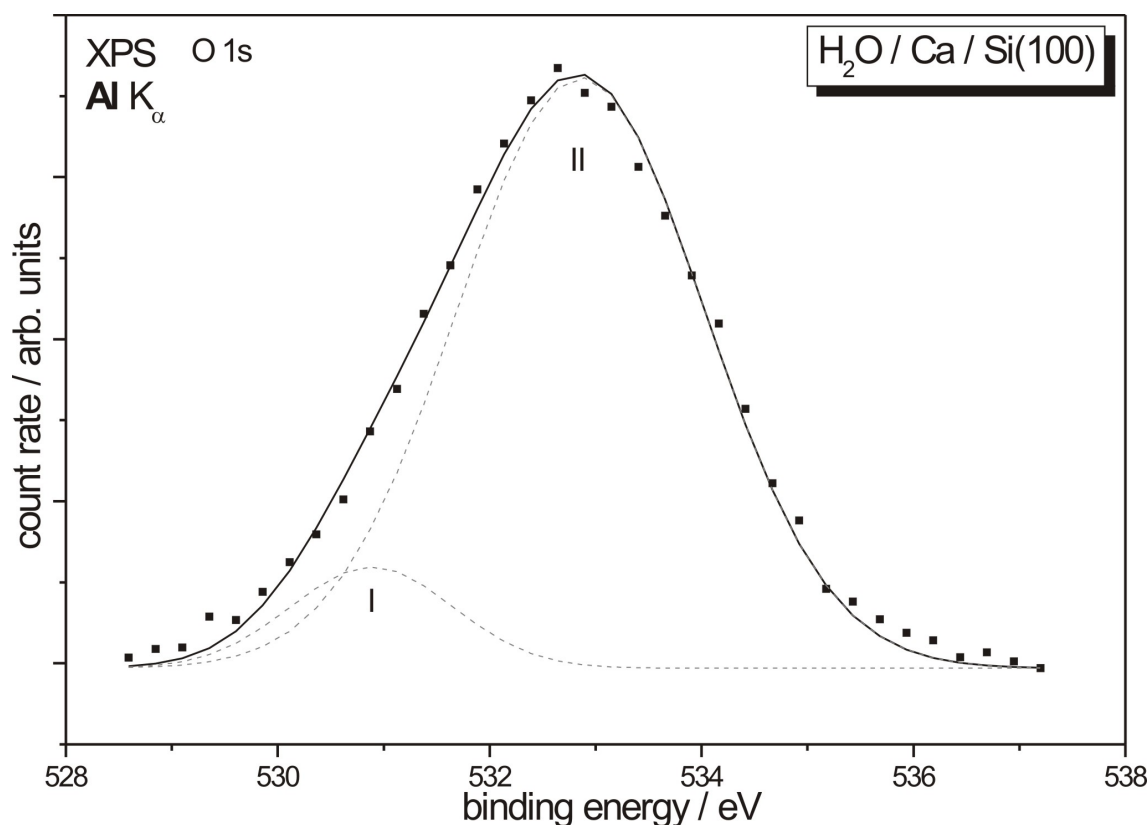


Abbildung 5.6: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Wasser-Angebot auf einer Calciumschicht [BEBE08]

CO₂

Das Angebot von CO₂ auf einer frisch präparierten Calciumschicht wurde wiederum so durchgeführt, dass gleichzeitig MIES und UPS gemessen werden konnte. Aus den Spektren (Abb. 5.7) wird dabei deutlich, dass die Oberfläche zunächst vom Kohlendioxid bis zu einem Maximum bei etwa 6 L oxidiert wird und erst im Anschluss Karbonatgruppen entstehen. Bei etwa 30 L ist die Oberfläche dann mit Karbonatgruppen abgesättigt. Im Hinblick auf die Präparation von Karbonatschichten bedeutet das, dass bei einem Druck von maximal $1 \cdot 10^{-6}$ mbar in der UHV-Kammer eine Monolage Karbonat nach etwa einer halben Minute gebildet ist. Da der Verdampfer Calcium mit vergleichbarer Rate zur Verfügung stellt, ist dies zunächst schon ein guter Ansatz für die Präparation.

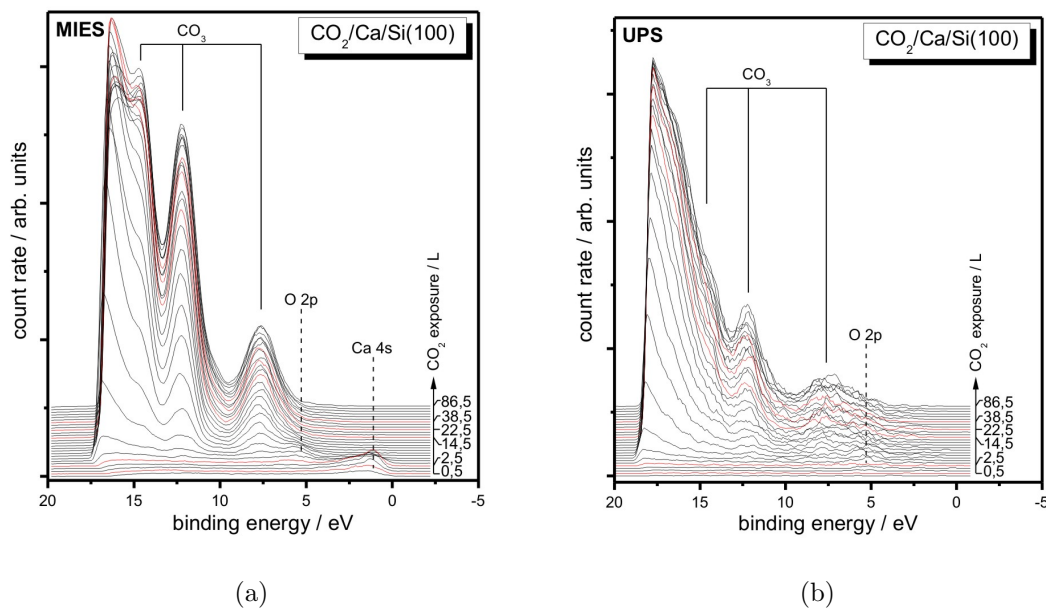


Abbildung 5.7: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlendioxid-Angebots auf einer Calciumschicht [VOIG08]

In den UPS - Spektren bleibt der Sauerstoff 2p - Peak dagegen bis zur Sättigung sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass nur die oberste Atomlage karbonatisiert wird. Die Austrittsarbeit verringert sich von ursprünglich 3,1 eV bis auf 2,5 eV während des maximalen Oxidanteils auf der Oberfläche und steigt mit zunehmender Karbonatbedeckung dann wieder bis auf 2,9 eV an.

Die XPS Detailmessung des Sauerstoff 1s - Peaks zeigt in der Auswertung (vgl. Abb. 5.8) drei Anteile. Diese können den Spezies Calciumoxid (I), Calciumkarbonat (III) und einer zusätzlichen chemisorbierten Spezies (II) zugeordnet werden. Der oxidische Anteil besitzt dabei eine Halbwertsbreite von 2,0 eV und hat sein Maximum bei einer Bindungsenergie von 530,9 eV. Der Peak des Karbonats liegt bei 534,3 eV und besitzt eine Halbwertsbreite von 2,6 eV, die zusätzliche Spezies hat eine Bin-

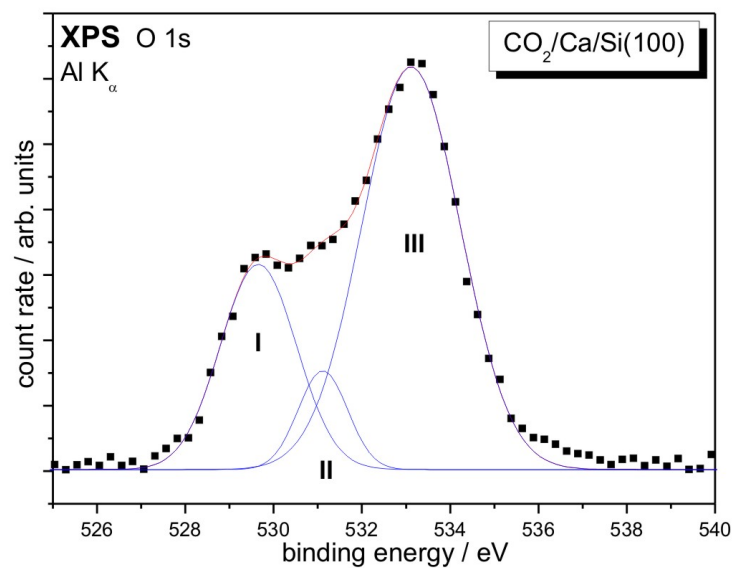


Abbildung 5.8: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumschicht [VOIG08]

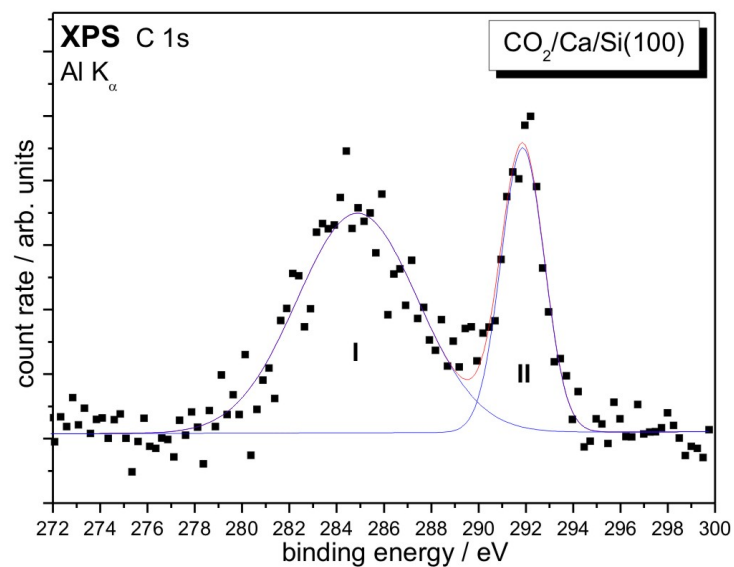


Abbildung 5.9: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumschicht [VOIG08]

dungsenergie von 532,3 eV und eine Halbwertsbreite von 1,3 eV.

Im XPS Detailspektrum des Kohlenstoff 1s - Peaks sind zwei Anteile zu erkennen, die sich dem Calciumkarbonat (II) und adsorbierten Kohlenstoff (I) zuordnen lassen. Derjenige Peak, den wird dem Calciumkarbonat zuordnen, liegt bei einer Bindungsenergie von 293,1 eV und besitzt eine Halbwertsbreite von 2,2 eV. Der zusätzliche Peak bei einer etwas schwächeren Bindungsenergie von 286,1 eV mit einer Halbwertsbreite von 6,0 eV deutet dabei auf eine totale Dissoziation des Kohlendioxids in der anfänglichen Oxidationsphase hin. Solche kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen sind für die späteren Experimente in den dicken Schichten allerdings nicht zu gebrauchen, daher bietet sich das Wachstum dieser Schichten in einer gemischten Atmosphäre aus Sauerstoff und Kohlendioxid an.

CO

Erstaunlicherweise zeigen die MIES und UPS Messungen während des Kohlenmonoxid-Angebots (vgl. Abb. 5.10) die gleichen Verläufe wie diejenigen des Kohlendioxid-Angebots. Die dazu nötigen Angebotsmengen sind jedoch ungleich größer, so befindet sich das Maximum des Sauerstoff 2p - Peaks bei etwa 100 L. Die Sättigung der Oberfläche mit Karbonatgruppen tritt erst bei mehr als 1500 L ein.

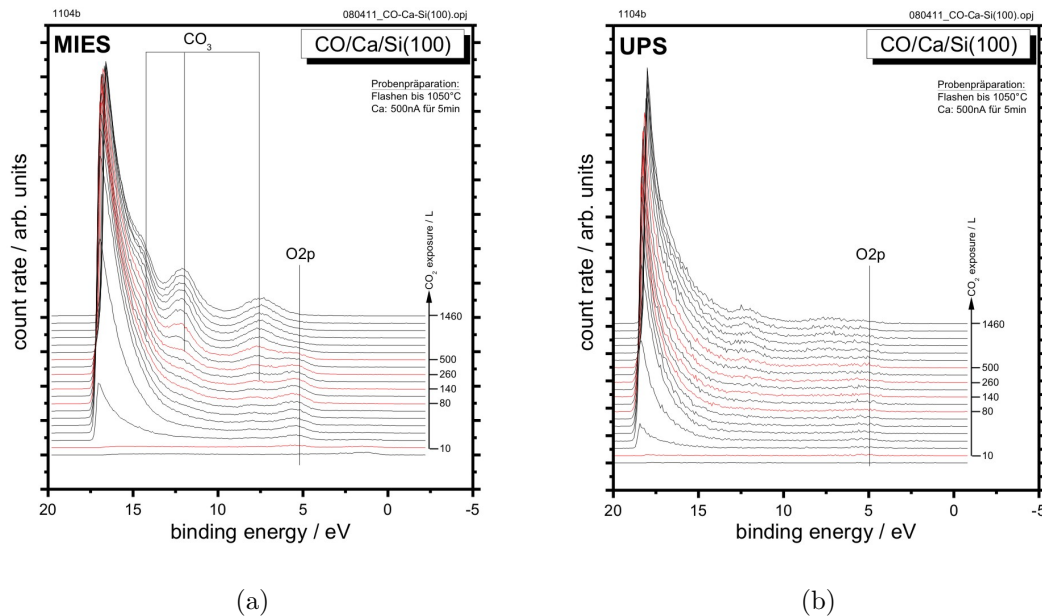


Abbildung 5.10: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlenmonoxid-Angebots auf einer Calciumschicht [VOIG08]

Die XPS Detailmessungen vom Sauerstoff 1s - Peak (Abb. 5.11) und vom Kohlenstoff 1s - Peak (Abb. 5.12) zeigen ebenfalls die gleichen Strukturen wie sie auch schon beim Kohlendioxid zu sehen waren. Die Sauerstoff-Peaks liegen hier bei 530,3 eV,

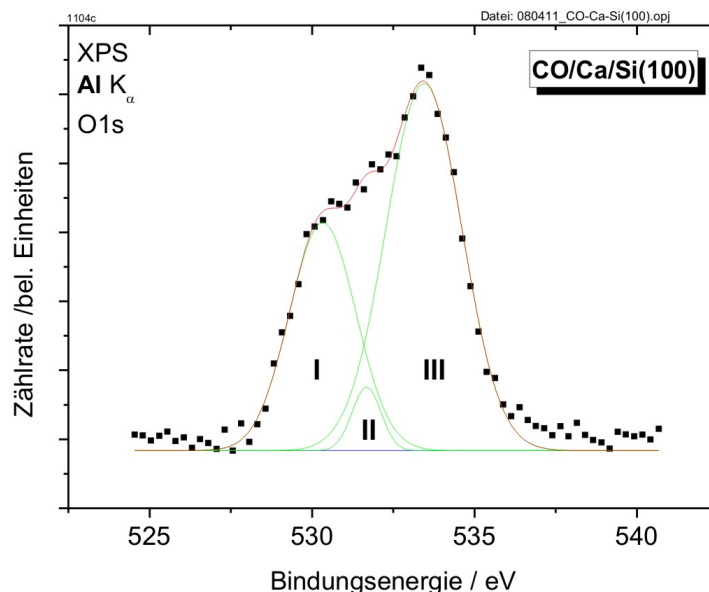


Abbildung 5.11: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem CO-Angebot [VOIG08]

531,7 eV und 533,4 eV; die Halbwertsbreiten betragen 2,4 eV, 1,0 eV und 2,7 eV. Beim Kohlenstoff sind die Bindungsenergien 285,0 eV und 291,7 eV; die Halbwertsbreiten betragen 4,2 eV und 2,1 eV. Im Vergleich mit dem Angebot von Kohlendioxid zeigen diese Ergebnisse sehr gut, dass die Oberfläche eines reinen Calciums in der Lage ist, Kohlenmonoxid zu dissoziieren. Mit dem daraus resultierenden Oxid ist die Grundlage für Karbonatbildung gegeben. Allgemein ist also zu sagen, dass Calcium nicht inert gegenüber Kohlenmonoxid ist. Dieser Effekt beschränkt sich allerdings nach wie vor auf die oberste Monolage der Calciumschicht und wird aufgrund der kleinen Reaktionsrate auch nur bei sehr hohen Konzentrationen von Kohlenmonoxid gegenüber anderen reaktiven Gasen sichtbar sein.

5.2 Calciumoxid (Branntkalk)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu Calciumoxid vorgestellt. Nach der in-situ Präparation einer dünnen Schicht werden einige Gasangebotsmessungen vorgestellt. Daraufhin wird der Vergleich zu einer Referenzprobe aus Calciumoxid-Pulver gezogen, um schließlich die saubere Präparation industriellen Branntkalks zu belegen.

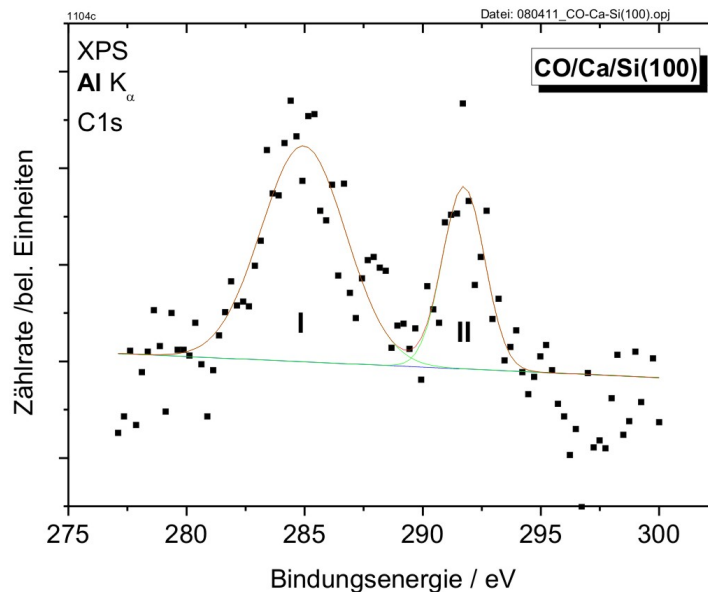


Abbildung 5.12: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem CO-Angebot [VOIG08]

5.2.1 In situ CaO - Schicht

Die Bedingungen zur in-situ Präparation einer Calciumoxid-Schicht wurden aus den Angebotsmessungen in Abschnitt 5.1 abgeleitet. Die Interpretation der im Anschluss gezeigten Angebotsmessungen geschieht dann ebenfalls in Bezug auf diese Ergebnisse.

Präparation

Wie schon bei der reinen Calciumschicht wurde auch während der Präparation einer Calciumoxidschicht der Wasseranteil aus dem Restgas des UHV - Rezipienten durch Kühlung mittels flüssigem Stickstoff ausgefroren. Als Unterlage diente wieder die (100) Oberfläche eines Silicium-Waivers, welche zunächst durch Flashen auf 1050 °C gereinigt wurde.

Um eine Calciumoxidschicht zu erhalten wurde dann in einer Sauerstoff-Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Partialdruck von $6,7 \cdot 10^{-7}$ mbar Calcium verdampft. Anhand der Angebotsmessungen auf reinem Calcium kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Verdampfungsrate von unter 0,5 nm pro Minute die produzierte Schicht vollkommen mit Sauerstoff abgesättigt ist. Um die Beweglichkeit der adsorbierten Sauerstoffatome noch zu erhöhen wurde die Probe während des Aufbringens der Schicht mit 3,3 A geheizt, was einer Temperatur von etwa 670 K entspricht.

Für eine Calciumoxidschicht mit einer Dicke von etwa 6 nm (nach Gl. 3.15, vgl. Abschnitt 3.2.1.2) wurde unter den oben genannten Bedingungen 15 Minuten bei einem Flux von 500 nA verdampft. Bei einem Heizstrom von 1,7 A und einer Spannung von 220 V bedeutete dies einen Emissionsstrom auf den Tiegel von etwa 21 mA.

Charakterisierung

Die Charakterisierung der Schicht, welche nach den oben beschriebenen Parametern erzeugt wurde, geschah mittels XPS und MIES/UPS. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

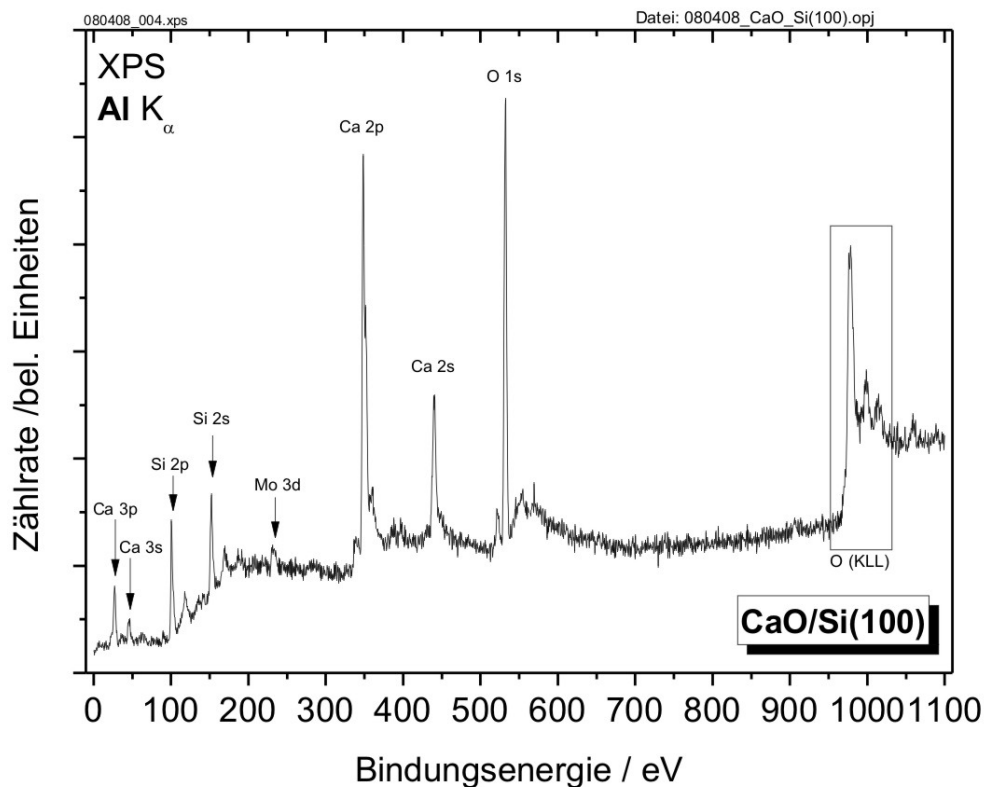


Abbildung 5.13: XPS Übersichtsspektrum einer frisch präparierten Calciumoxidschicht

XPS Das XPS-Übersichtsspektrum (Abb. 5.13) zeigt neben einem Silicium-Anteil aus der Unterlage und einem Molybdän-Anteil bedingt durch den Probenhalter nur

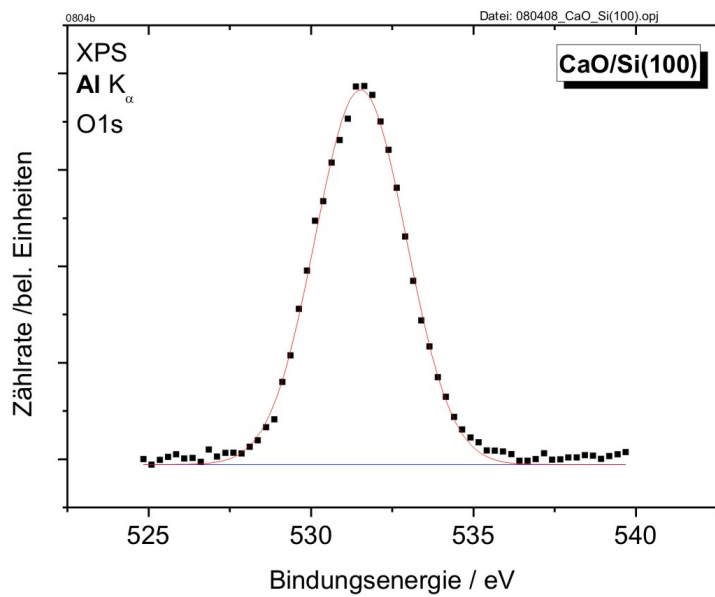


Abbildung 5.14: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer Calciumoxidschicht

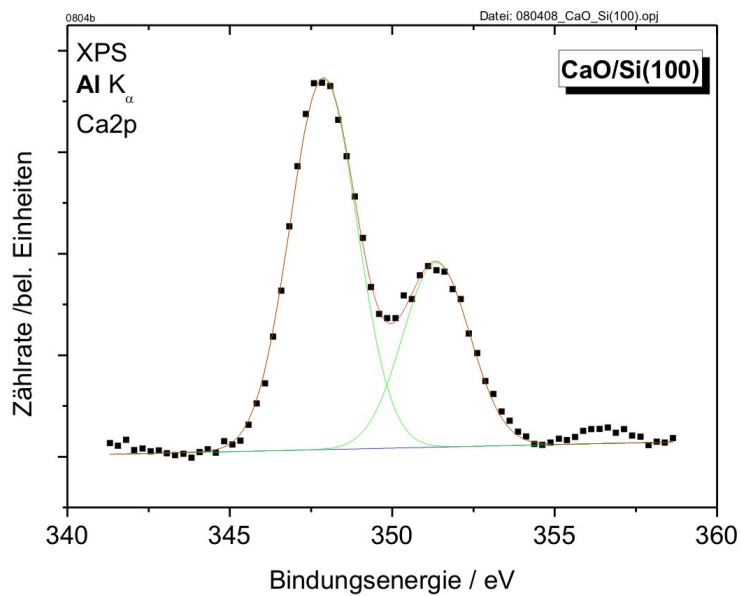


Abbildung 5.15: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer Calciumoxidschicht

Calcium und Sauerstoff. Daraus lässt sich ableiten, dass die Präparation sauber, das heißt ohne Verschmutzung durch andere Gase wie Kohlendioxid funktioniert hat. Die Zusammensetzung zeigt mit 45,58 % Calcium und 54,42 % Sauerstoff einen etwas erhöhten Sauerstoffanteil im Vergleich zum stöchiometrischen Oxid, der sich aber nicht weiter störend auswirken dürfte.

Im Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks (Abb. 5.14) sieht man deutlich, dass nur ein einziger Anteil vorhanden ist, der eine Halbwertsbreite von 3,3 eV und eine Bindungsenergie von 531,5 eV aufweist. Die Doppelstruktur im Detailspektrum des Calcium 2p - Peaks (Abb. 5.15) ist durch die Spin-Bahnkopplung bedingt. Auch hier ist wiederum nur jeweils ein Anteil sichtbar, deren Bindungsenergien 347,9 eV und 351,4 eV betragen und die eine gemeinsame Halbwertsbreite von 2,4 eV haben.

MIES/UPS Die MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.16) zeigen neben dem typischen Sekundärelektronen-Peak eine einzige Struktur bei 5,5 eV, die dem Sauerstoff 2p - Orbital zugeordnet werden kann. Die Schultern in den Flanken der beiden Strukturen, welche speziell in der MIES-Messung (a) sichtbar sind, rühren von einer einsetzenden Verschmutzung durch den Wasseranteil im Restgas her. Es sind die gleichen Strukturen, die beim Wasserangebot im Abschnitt 5.1 als oberflächlichen OH-Gruppen identifiziert werden konnten.

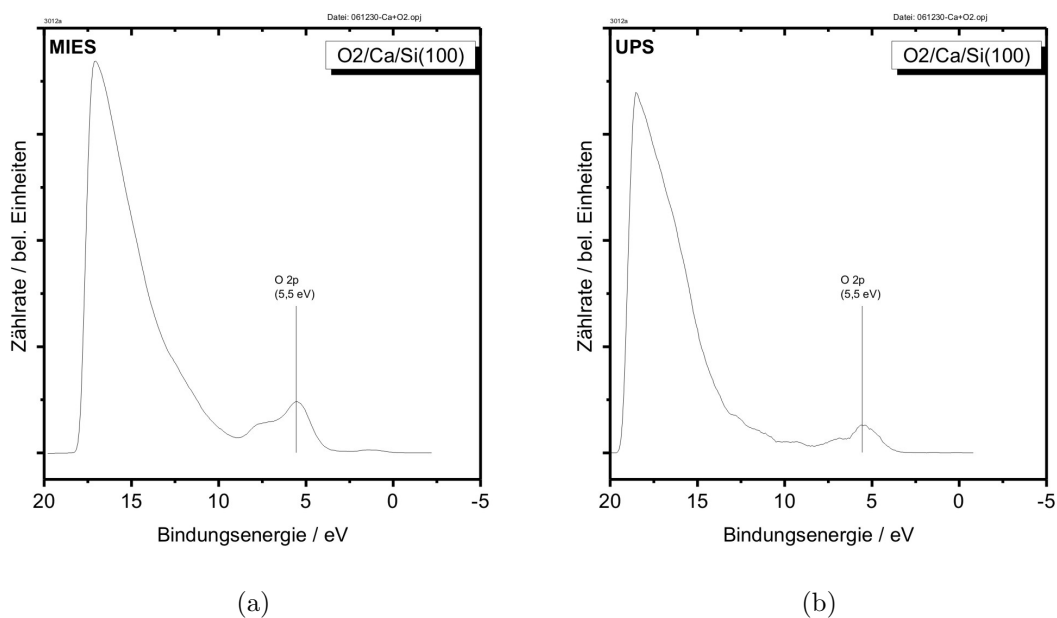


Abbildung 5.16: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Calciumoxidschicht [BEBE08]

Gasangebote

Die Gasangebotsmessungen an dieser Stelle hatten wieder das Ziel, spätere Präparationsmethodiken für Calciumhydroxid und -karbonat vorzubereiten. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse aus den Angeboten von Wasserstoff und Wasser, sowie Kohlendioxid und -monoxid in dieser Reihenfolge präsentiert.

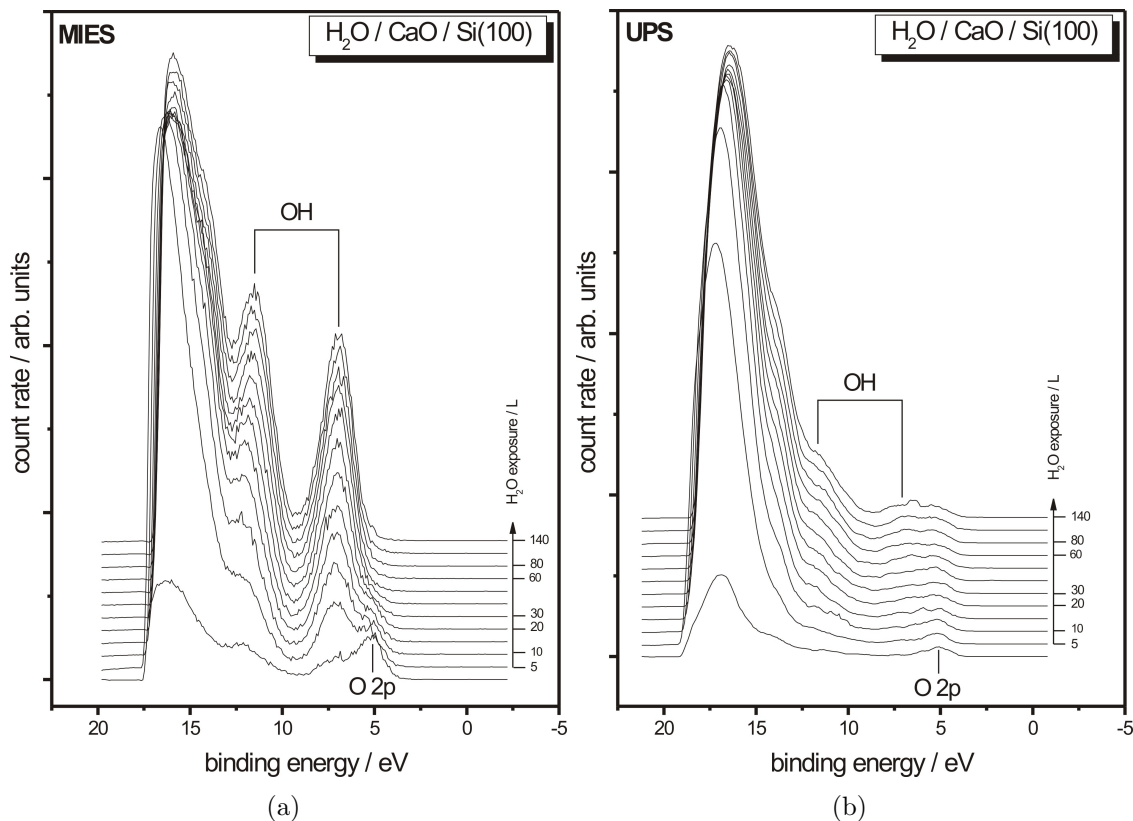


Abbildung 5.17: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Wasser-Angebots auf einer Calciumoxidschicht nach [BEBE08]

H_2O

In den MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.17) ist wiederum die Ausbildung von Hydroxidstrukturen sichtbar, welche bei etwa 140 L in Sättigung geht. Die maximal erreichbare Reaktionsrate im UHV-Rezipienten ist damit etwa 4 mal so groß, wie die Wachstumsrate der Calciumoxid-Schicht. Da im UPS-Spektrum auch bei Erreichen der Sättigung weiterhin ein oxidischer Anteil bei 5,5 eV sichtbar bleibt, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass nur die oberste Monolage zum Hydroxid reagiert. Bei der in situ Präparation von Hydroxidschichten erwachsen dadurch aufgrund der Reduktion von Calciumhydroxid durch metallisches Calcium zu Calciumoxid $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca} \rightarrow 2\text{CaO} + \text{H}_2 \uparrow$ nicht unerhebliche Probleme, sodass auch

die Wechselwirkung von Calciumoxid-Schichten mit Wasserstoff in Betracht gezogen werden soll, da dieser eine bessere Diffusion in tiefere Lagen aufweist und somit eine erfolgreichere Präparation von Hydroxid-Schichten möglich macht. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht mehr durchgeführt werden.

Die XPS Messung zeigt für die Sauerstoff 1s - Struktur zwei Anteile. Der erste Anteil bei 531,4 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,7 eV gehört dabei zum Calciumoxid der tieferen Lagen. Der zweite Anteil bei 533,5 eV mit einer Halbwertsbreite von 2,75 eV rührt vom Calciumhydroxid aus der oberen Lage. Anhand der so bestimmten Positionen und Halbwertsbreiten können bei späteren Experimenten die Anteile von Oxid und Hydroxid bestimmt werden. Dies ist sowohl für die Charakterisierung erzeugter Schichten, wie auch in Experimenten zum Löschen von Branntkalk wichtig.

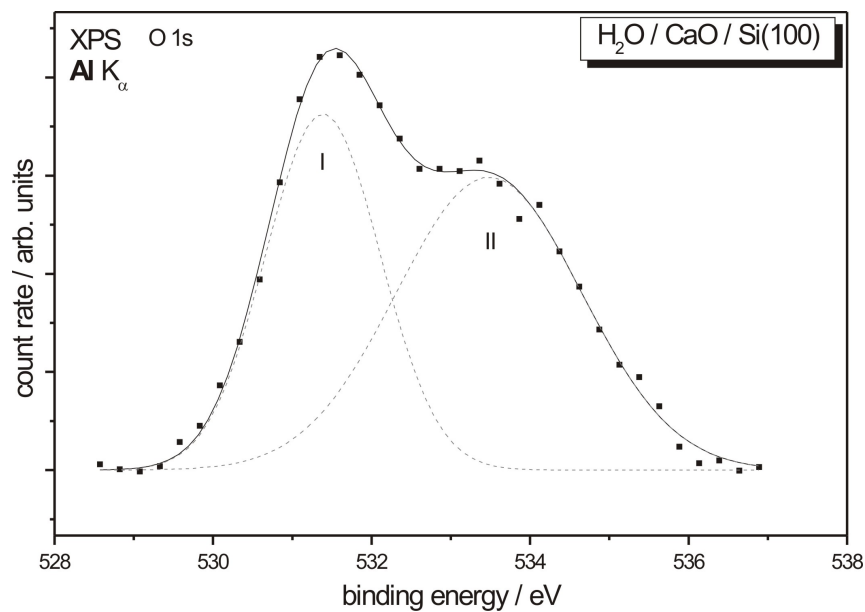


Abbildung 5.18: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Wasser-Angebot auf einer Calciumoxidschicht [BEBE08]

CO₂

Die MIES- und UPS-Spektren eines Gasangebotes von Kohlendioxid auf Calciumoxid (Abb. 5.19) verlaufen ganz analog zur Angebotsmessung auf Calcium. Die Reaktion findet hier ohne die anfängliche Oxidationsphase statt, wie es beim Calcium der Fall war. Ausserdem verläuft sie deutlich schneller und geht bei etwa 12 L in Sättigung über. Da im UPS Spektrum wiederum Sauerstoff 2p - Emission sichtbar verbleibt, kann auch hier von der Ausbildung einer einzigen Monolage Calciumkarbonat ausgegangen werden.

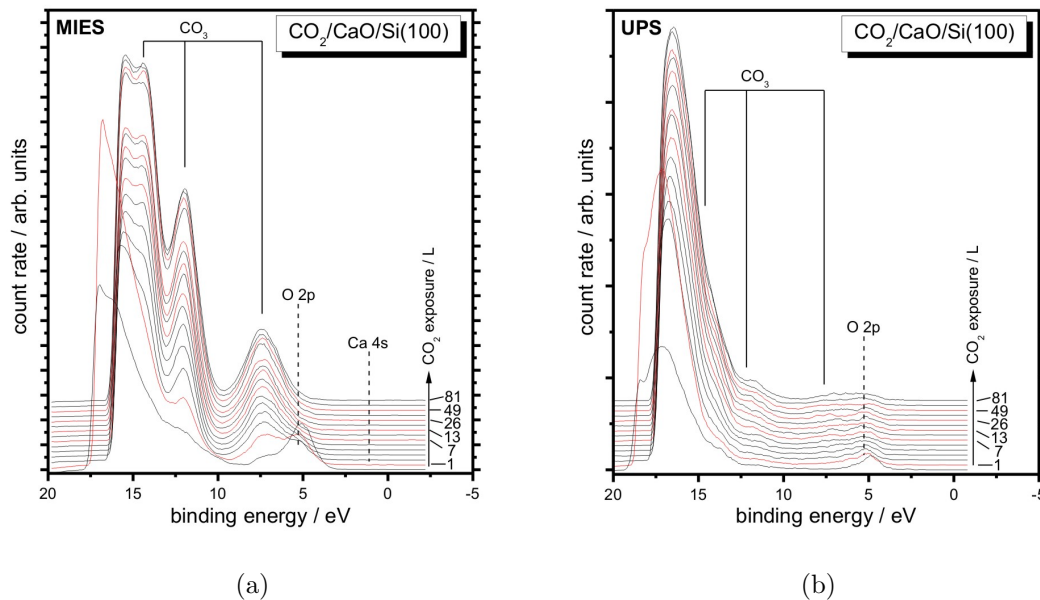


Abbildung 5.19: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlendioxid-Angebots auf einer Calciumoxidschicht [VOIG08]

Die XPS-Detailspektren zeigen für Sauerstoff (Abb. 5.20) wiederum einen oxidischen Anteil (I) und einen karbonatischen Anteil (II). Der oxidische Anteil stammt dabei wieder aus den unteren, oxidischen Schichten und besitzt eine Bindungsenergie von 530,8 eV sowie eine Halbwertsbreite von 1,9 eV. Der karbonatische Anteil liegt bei 533,5 eV und ist 2,8 eV breit.

Für Kohlenstoff (Abb. 5.21) findet sich wieder eine Struktur äquivalent zu jener, die wir beim Angebot auf Calcium bereits den Karbonatgruppen zugeordnet haben. Diese liegt bei 291,9 eV und weist eine Halbwertsbreite von 2,0 eV auf. Daneben findet sich hier keine weitere Kohlenstoff-Spezies. Für die Präparation dicker Calciumkarbonat-Schichten ist dies also der geeignete Weg, da hier keine Verunreinigung durch überschüssigen Kohlenstoff stattfindet.

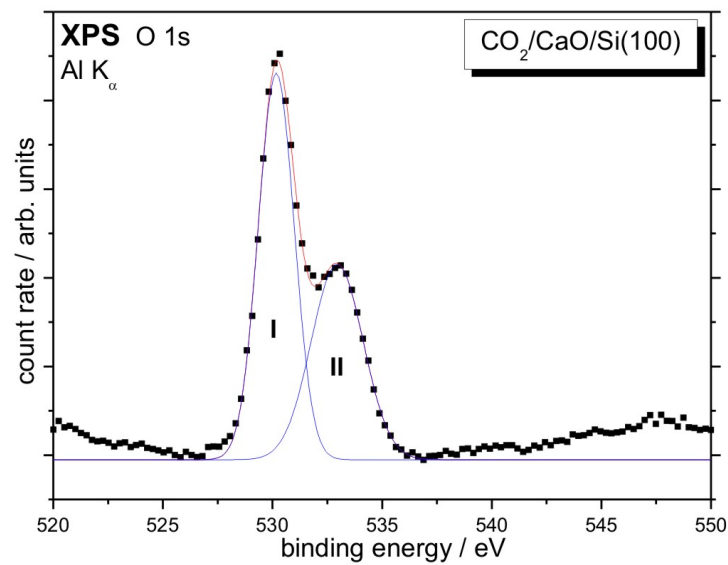


Abbildung 5.20: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]

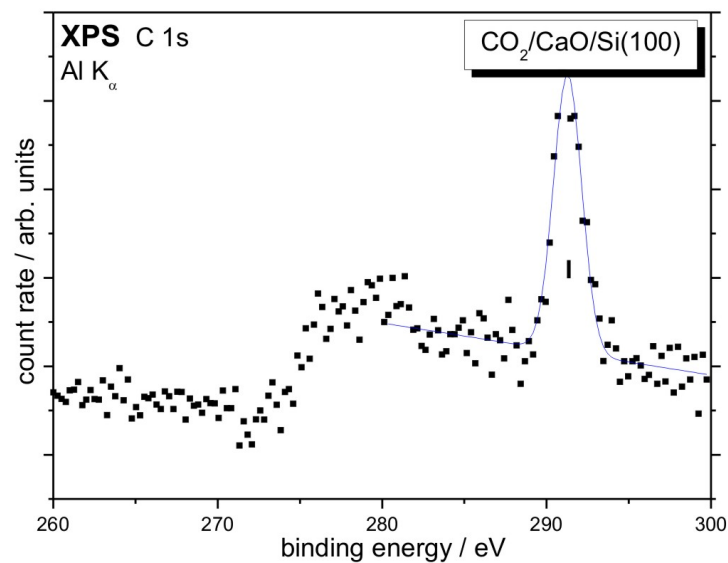


Abbildung 5.21: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]

CO

Auch beim Angebot von Kohlenmonoxid auf Calciumoxid findet sich in den MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.22) eine Ausbildung der für Karbonatgruppen typischen drei-Peak-Struktur, eine Sättigung stellt sich nach etwa 700 L ein. Wiederum findet sich ein Rest des Sauerstoff 2p - Anteils bis zum Schluss im UPS Spektrum, auch hier wird dementsprechend nur eine Monolage karbonatisiert.

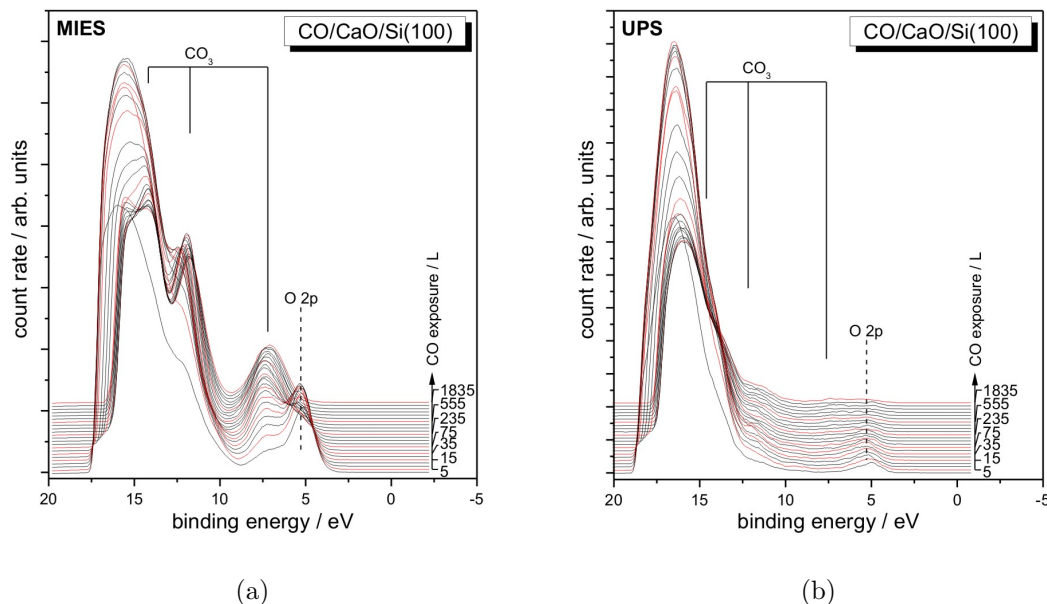


Abbildung 5.22: MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlenmonoxid-Angebots auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]

Die XPS-Detailspektren zeigen für Sauerstoff (Abb. 5.23) erneut die bereits bekannte Konfiguration aus oxidischem (I) Anteil, der hier bei 530,6 eV liegt und 1,9 eV breit ist, sowie karbonatischem Anteil (II) bei 533,1 eV mit einer Breite von 2,8 eV. Für Kohlenstoff (Abb. 5.24) findet sich auch hier nur die bekannte Karbonatstruktur. Diese liegt hier bei 292,0 eV und ist 1,8 eV breit. Da keine weitere Spezies auftaucht, kann eine Dissoziation der auftreffenden Kohlenmonoxidmoleküle damit ausgeschlossen werden. Der genaue Prozess der dissoziationsfreien Chemisorption von Kohlenmonoxid auf Calciumoxid unter der Bildung von Calciumkarbonat findet dabei nur an irregulären Plätzen statt, wo das Kohlenstoffatom des Kohlenmonoxid auf einem Calcium-Platz unter Koordination zu zwei weiteren Sauerstoffatomen adsorbieren kann (vgl. [VOIG08]).

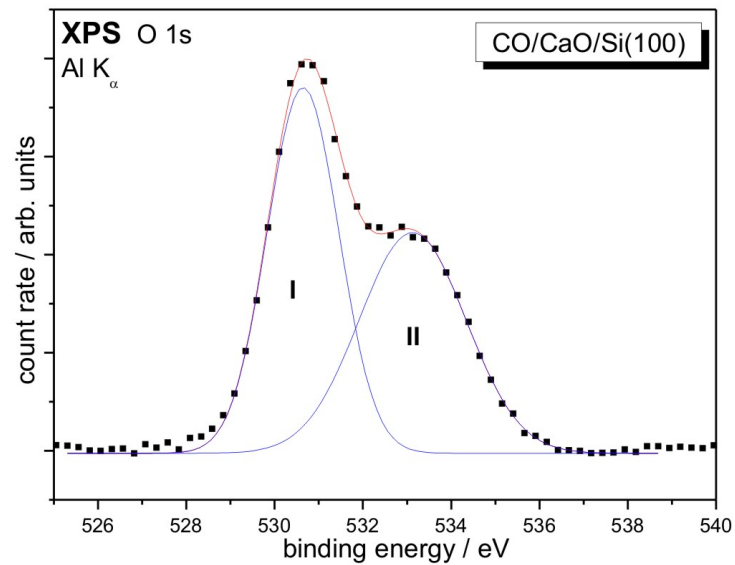


Abbildung 5.23: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlenmonoxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]

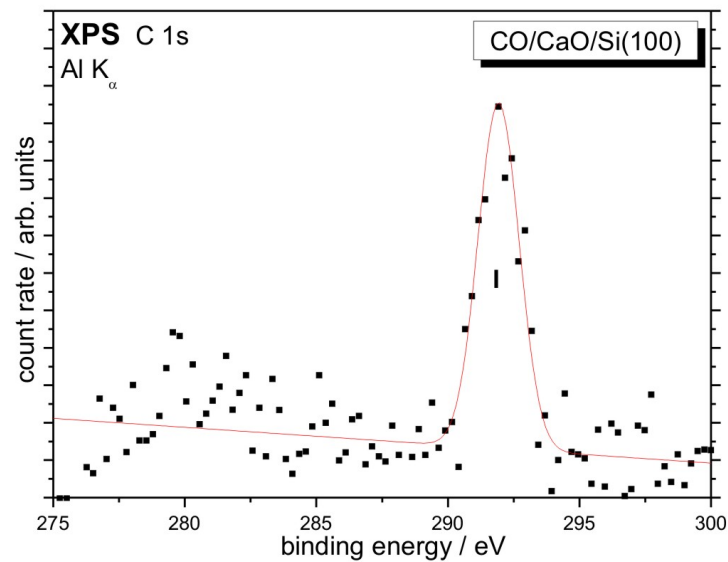


Abbildung 5.24: XPS Detailspektren des C1s-Peaks nach einem Kohlenmonoxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]

5.2.2 Pulverreferenz

Die Pulverreferenz dient an dieser Stelle nicht nur zur Verifizierung der Ergebnisse aus der in situ präparierten Schicht, sondern stellt gleichzeitig den Prototyp einer dicken Probe dar. Die später diskutierte industrielle Probe wurde im Gegensatz zur hier diskutierten Pulverprobe so präpariert, dass eine aufladungsfreie Messung möglich war. Die hier gezeigte Probe ist ausserdem ohne Lösungsmitteln und andere Einflüsse hergestellt.

Präparation

Die Probe wurde aus Calciumoxid-Pulver mit einer Reinheit von 99,95 % unter einem Druck von 300 bar gepresst. Die so entstandene Tablette wurde über zwei Stunden bei 1100°C im Ofen getempert und anschließend ins UHV eingeschleust.

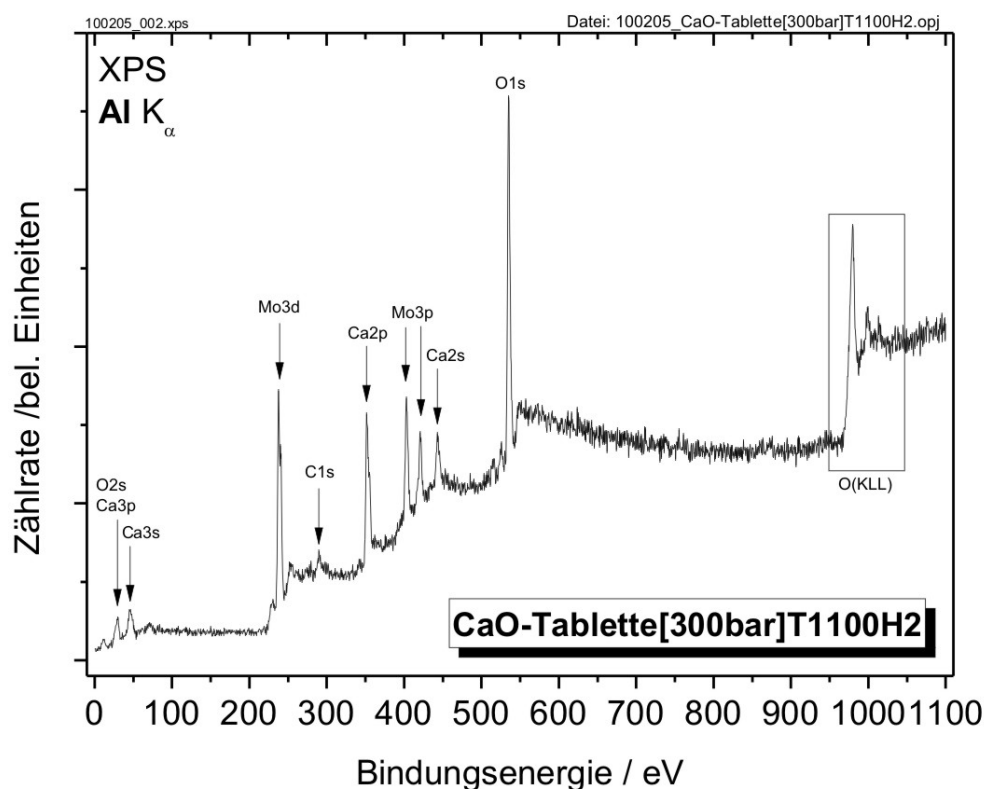


Abbildung 5.25: XPS Übersichtsspektrum einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe

Charakterisierung

Zur Charakterisierung mittels MIES und UPS wurde die Probenoberfläche zunächst durch zweistündiges Sputtern in $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Argon bei einer Injektionsspannung von 3 kV und einem Ionisationsstrom von 5 mA gereinigt.

XPS Im XPS Übersichtsspektrum (Abb. 5.25) finden sich neben den Strukturen von Calcium und Sauerstoff, auch Molybdän vom Probenhalten und Kohlenstoff aus oberflächlichen Adsorbaten. Die relative Größe der Molybdän-Peaks gegenüber den anderen Strukturen und die Amplitude des Rauschens zeigen eine sehr geringe Intensität aus der Probe an. Die Stöchiometrie der Probe berechnet sich zu 9,38 % Calcium, 90,62 % Sauerstoff und 19,11 % Kohlenstoff. Der geringe Anteil an Calcium zeigt ganz deutlich die Verschmutzung der Oberfläche durch Adsorbate an, die im Wesentlichen wohl Karbonate und Hydroxide sind.

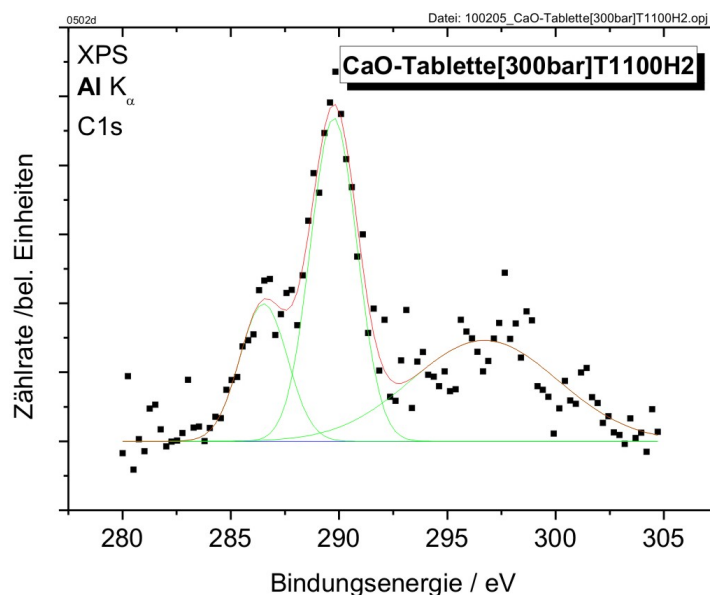


Abbildung 5.26: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe

Das Detailspektrum der Kohlenstoff 1s - Region (Abb. 5.26) weist drei Anteile auf. Der erste Peak mit einem Anteil an der Gesamtfläche von 18,0 % liegt bei 286,5 eV und weist eine Halbwertsbreite von 2,59 eV auf. Der zweite Peak bei einer Bindungsenergie von 289,8 eV mit einer Halbwertsbreite von 2,54 eV nimmt einen Anteil von 41,6 % an der Gesamtfläche ein. Der dritte Peak hat eine Halbwertsbreite von 7,97 eV, liegt bei 298,7 eV und macht 40,3 % der Gesamtfläche aus.

Der mittlere Peak ist dabei wiederum der bereits aus den Gasangeboten bekannte Karbonat-Peak. Bei etwas kleinerer Bindungsenergie ist eine zusätzliche Struktur, die nach [STIP91] für gefällte Karbonate typisch ist. Über den breiten Peak, der die höchste Bindungsenergie aufweist, kann mit dem bisherigen Wissen nichts weiter ausgesagt werden.

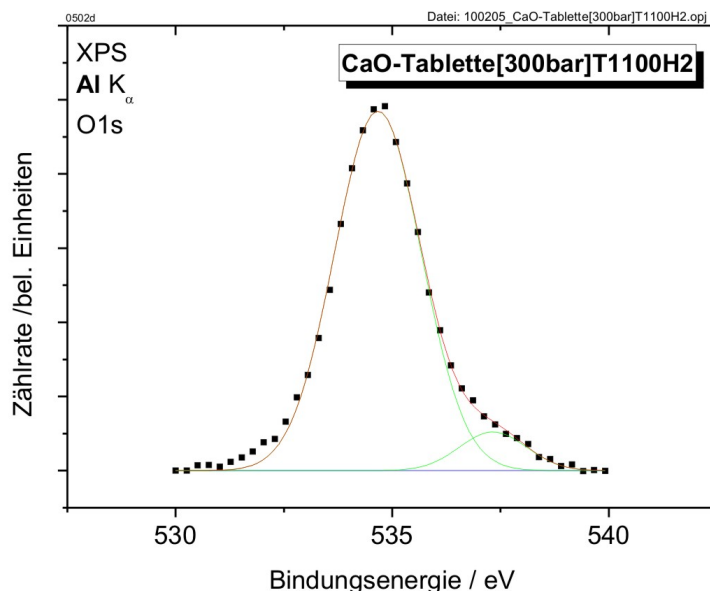


Abbildung 5.27: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe

Die XPS Detailmessung des Sauerstoff 1s - Peaks (Abb. 5.27) zeigt einen hauptsächlich Anteil bei 534,7 eV mit einer Breite von 2,36 eV, der dem Calciumoxid zugeordnet werden kann. Diese Struktur ist dabei etwas breiter, als dies bei den in situ präparierten Oxidschichten der Fall war, was hier wohl durch die weniger geordnete Struktur des Pulvers gegenüber der dünnen Schicht bedingt sein dürfte. Der zweite Peak mit einem Anteil an der Struktur von unter 8 % liegt bei 537,3 eV und weist eine Halbwertsbreite von 1,83 eV auf. Zu diesem Anteil tragen Adsorbate, im Wesentlichen dürften dies Karbonate und Hydroxide sein.

Das XPS Detailspektrum des Calcium 2p - Peaks (Abb. 5.28) zeigt die erwartete Doppelstruktur, wobei die Halbwertsbreite von 2,34 eV sogar noch etwas unterhalb derer bei den in situ präparierten Schichten liegt. Die Bindungsenergien für beide Strukturen betragen 351,4 eV sowie 354,9 eV.

MIES/UPS Für die MIES- und UPS-Messungen wurde die Aufladungskompensation bei einem Beschleunigungspotential von 3,5 V und einem Strom von 3,0 A betrieben. In den so aufgenommenen MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.29) finden

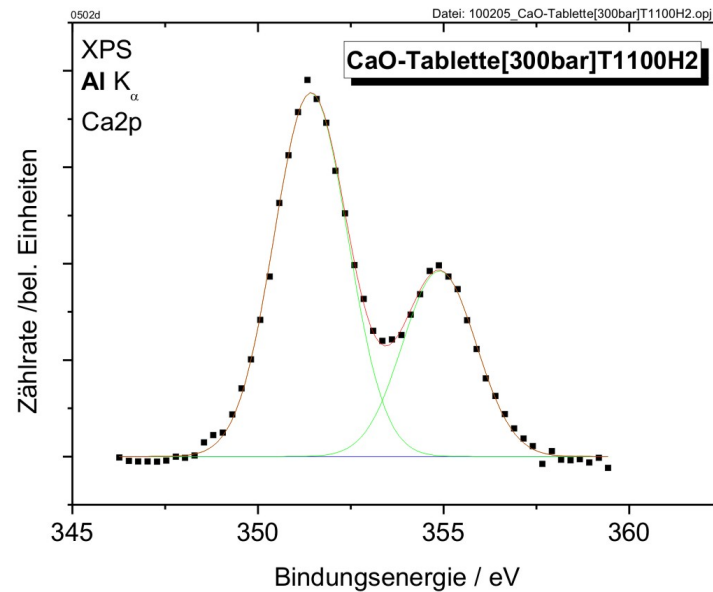


Abbildung 5.28: XPS Detailspektrum des Ca_{2p}-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe

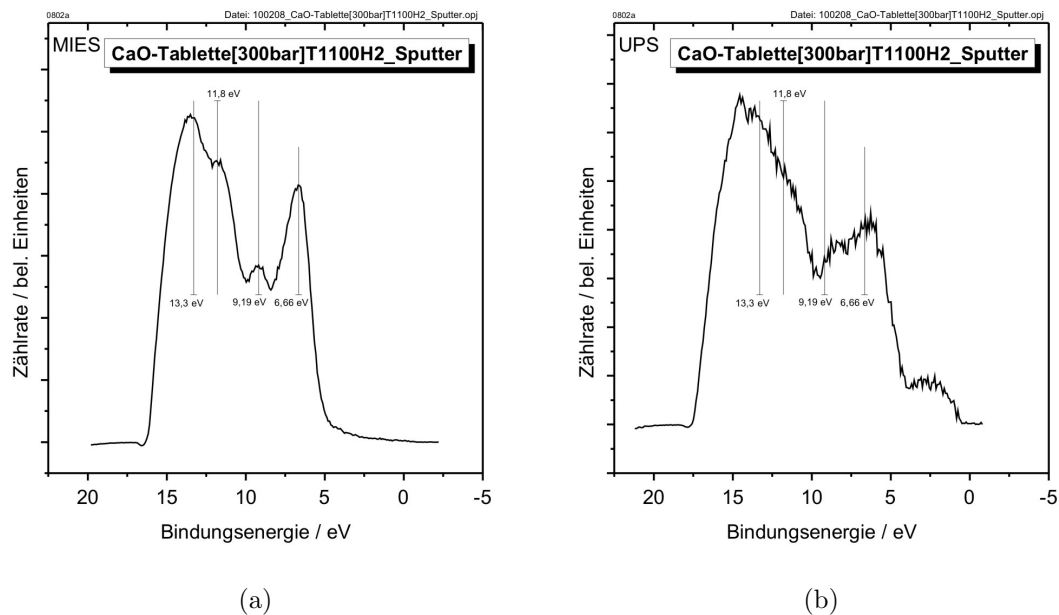


Abbildung 5.29: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe

sich nach dem Sputtern vier Strukturen bei den Bindungsenergien 13,3 eV, 11,8 eV, 9,19 eV und 6,66 eV. Aufgrund der Zeit, die der Transport der Probe nach dem Sputtern zurück an die Messposition braucht, ist davon auszugehen, dass die Probenoberfläche bis zur Sättigung mit dem Wasser und dem Kohlendioxid aus dem Restgas reagiert hat. Die beiden Peaks mit den höchsten Bindungsenergien im Spektrum würden das bestätigen, allerdings fehlt zu den bisher bekannten Produkten solcher Adsorption ein weiterer Peak bei 7,4 eV. Die beiden Strukturen bei 9,19 eV und 6,66 eV können mit dem bisherigen Wissen noch nicht interpretiert werden. Im UPS-Spektrum (b) finden sich zusätzlich Zustände mit einer Bindungsenergie unterhalb von 5 eV. Diese Bandlückenzustände sind auf Defekte zurückzuführen, die durch das Sputtern erzeugt worden sind. Die nicht interpretierbaren Strukturen könnten eine ähnliche Ursache haben. Künftig sollte dementsprechend ein Tempern in Sauerstoff-Atmosphäre nach dem Sputtern durchgeführt werden, um diese Defekte bestmöglich zu beseitigen und abzusättigen.

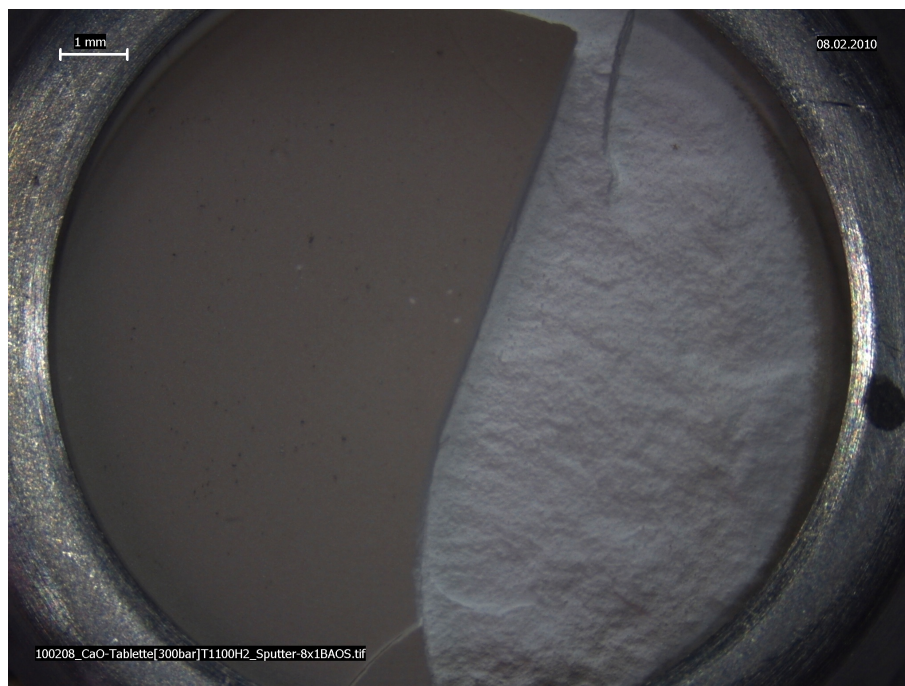


Abbildung 5.30: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe

Lichtmikroskopie Das Tempern der Probe im Ofen hat dafür gesorgt, dass sich ein Teil der Oberfläche abgelöst hat. Im Mikroskopie-Bild der gesamten Probe (Abb. 5.30) ist dies der rechte Teil der Probe. Die linke, glatte Seite hat sich beim Sputtern im UHV stark dunkel verfärbt. Die rechte, raue Seite der Probe hingegen hat sich durch das Sputtern optisch kaum verändert.

Die Aufnahme der linken, glatten Probenseite (Abb. 5.31) zeigt neben den Riefen,

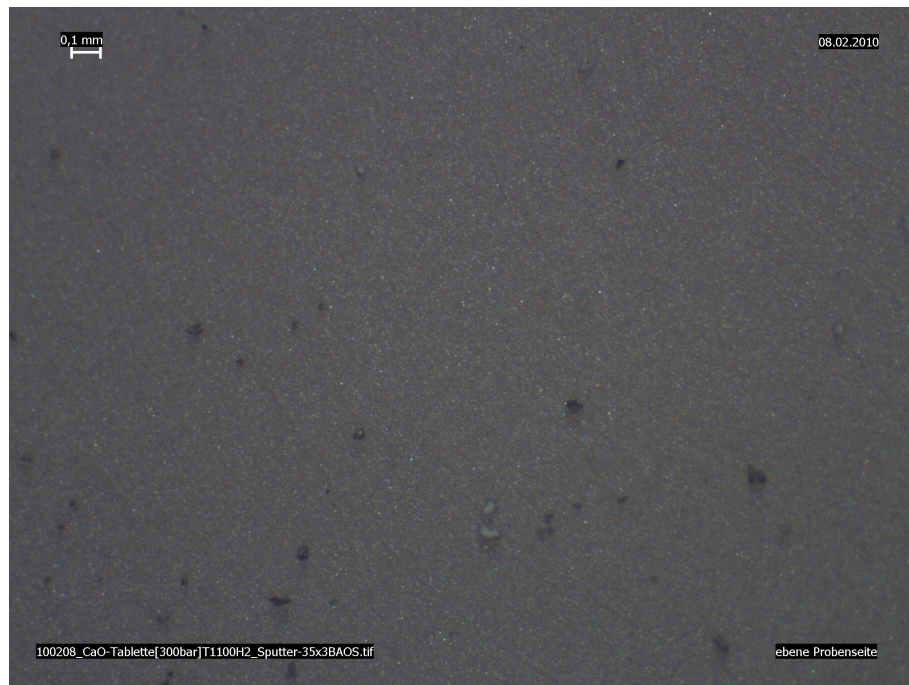


Abbildung 5.31: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe

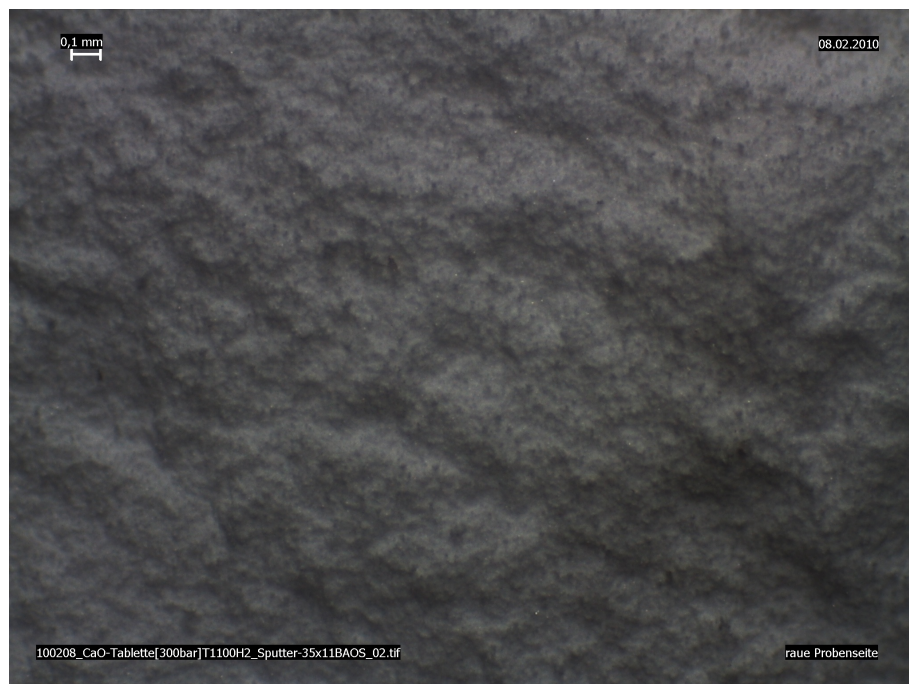


Abbildung 5.32: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe

welche durch die Polierung des Probenstempels bedingt ist, etliche dunkle Partikel auf der Probenoberfläche. Wie mittig zu sehen ist bestehen diese aus dem gleichen Material wie die Unterlage; wie es zu der Farbänderung beim Sputtern kommt ist unklar.

Die Struktur der rauhen Probenseite ist in der entsprechenden Detailaufnahme (Abb. 5.32) gut erkennbar. Durch den Winkel, unter dem die Sputter-Vorrichtung montiert ist, kam es hier bei der Behandlung zu Schatteneffekten. Die jeweils dunklen Seiten der Hügelstrukturen sind diejenigen, die dem direkten Beschuss ausgesetzt waren.

5.2.3 Industrieller Branntkalk

Präparation

Die Präparation industriellen Branntkalks geschah unter dem Aspekt der Aufladungsminimierung und der möglichst reinen Präparation. Um die Aufladung in einem Rahmen zu halten, damit MIES und UPS gemessen werden konnten, wurde die Probe nicht aus Pulver als Tablette gepresst, sondern auf einen gereinigten Silicium-Waver in einer Ethanollösung aufgeschlämmt.

Ein XPS-Spektrum einer so hergestellten Probe ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Sichtbar sind neben dem Silicium der Unterlage und dem Molybdän des Probenhalters vor allem Calcium und Sauerstoff. Zusätzlich findet sich eine nicht unerhebliche Menge Kohlenstoff, die von oberflächlichen Verunreinigungen aus der Atmosphäre und von Lösungsmittelresten herrühren dürfte. Demzufolge ist ein weiterer Reinigungsschritt im Vakuum nötig.

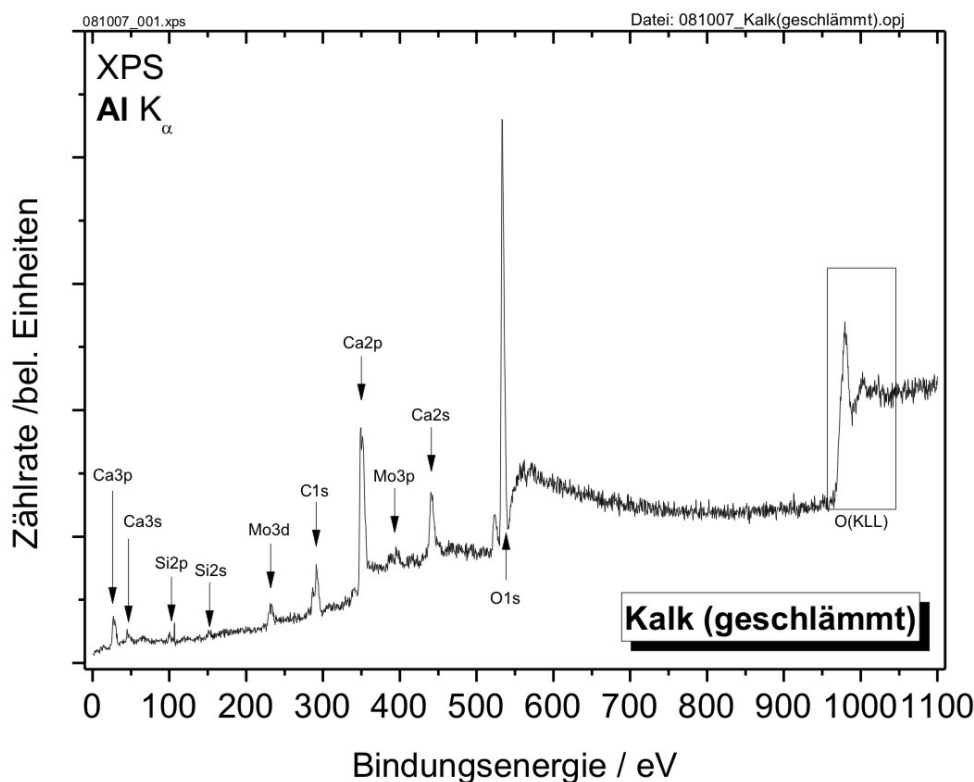


Abbildung 5.33: XPS Übersichtsspektrum einer frisch aufgeschlämmten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver

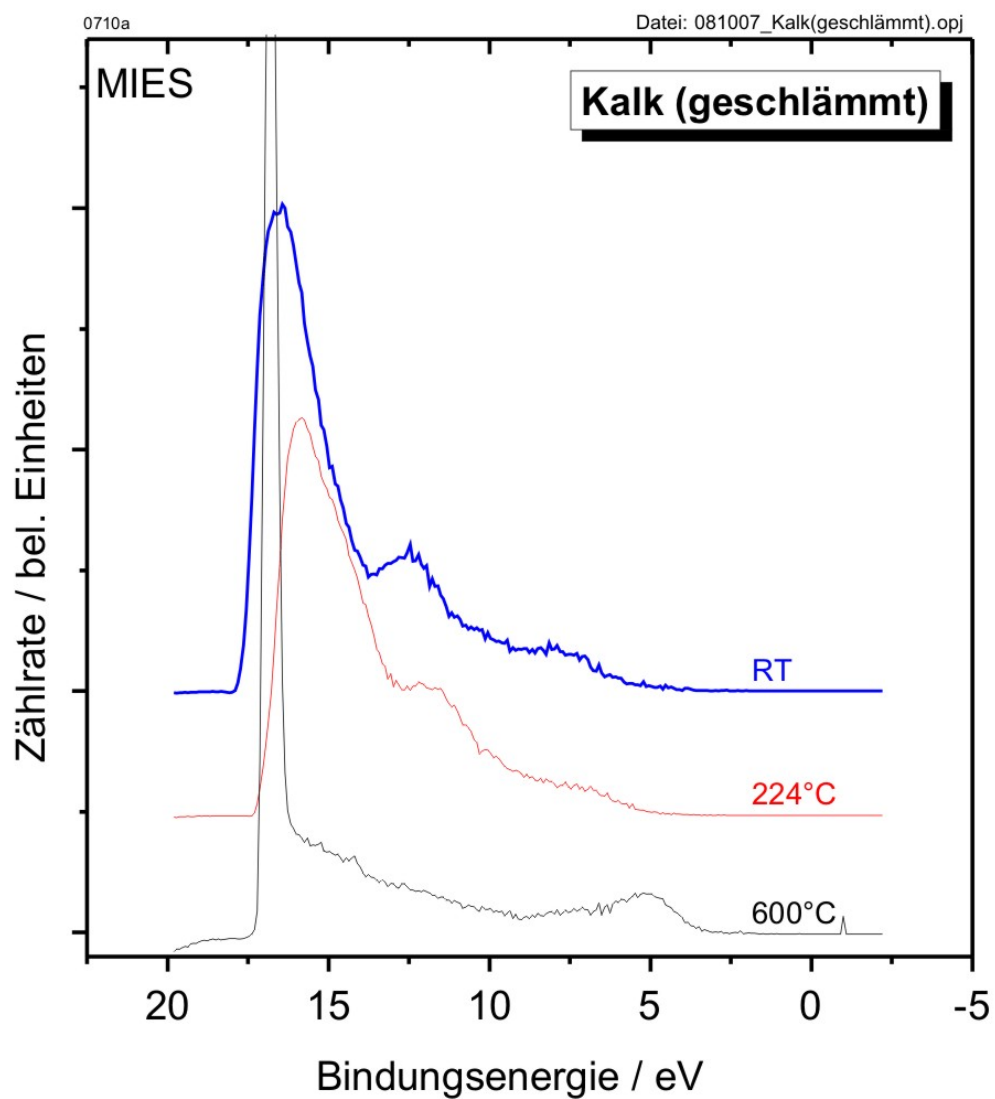


Abbildung 5.34: Vergleich mehrerer MIES Spektren aufgeschläämmt und verschieden stark geheizter Schichten industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver

Zur Beseitigung aller Adsorbate und oberflächlichen Verunreinigungen wurde die Probe dann langsam getempert. In Abbildung 5.34 sind dazu die MIES-Spektren bei Raumtemperatur zu Beginn (RT), nach Heizen bis auf 224°C und nach Erreichen der Höchsttemperatur von 600°C aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass bis 224°C alle Hydroxidanteile verschwinden. Dies deckt sich auch mit den QMS-Messungen, welche zum gestiegenen Druck im Rezipienten einen signifikanten Anstieg des Wasseranteils zeigten. Nach Erreichen von 600°C sind auch alle Karbonat-Anteile vollständig verschwunden, es zeigt sich das Spektrum eines reinen Oxids mit einer einzigen Struktur bei etwa 5,5 eV (vgl. 5.34).

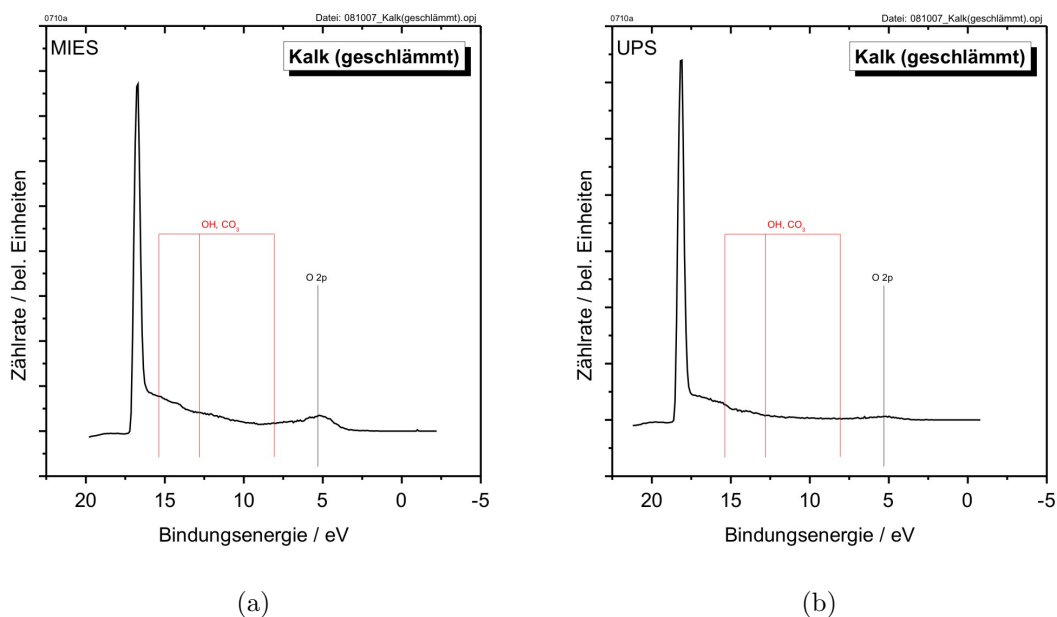


Abbildung 5.35: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer aufgeschlammten und in situ geheizten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver

Charakterisierung

Das Ergebnis der Charakterisierung mittels MIES und UPS ist in Abb. 5.35 dargestellt. Sie zeigt die Spektren eines reinen Calciumoxids, wobei sich die Form des Sekundärelektronen-Peaks strukturbedingt etwas von demjenigen in den Messungen an in situ präparierten Schichten unterscheidet (vgl. Abb. 5.16). Es findet sich jedoch wieder der bekannte Sauerstoff 2p - Peak bei 5,5 eV neben den einsetzenden Verunreinigungen durch Hydroxid- und Karbonatgruppen aus dem Restgas. Am linken Rand des Spektrum findet sich eine scharfe Struktur auf der Spitze des Sekundärelektronen - Peaks, die möglicherweise durch lokale Aufladungseffekte bedingt ist. Im XPS-Übersichtsspektrum (Abb. 5.36) bietet sich nach dem Heizen ein ähnliches Bild wie schon in den MIES- und UPS-Spektren. Auch hier ist der Kohlenstoff 1s -

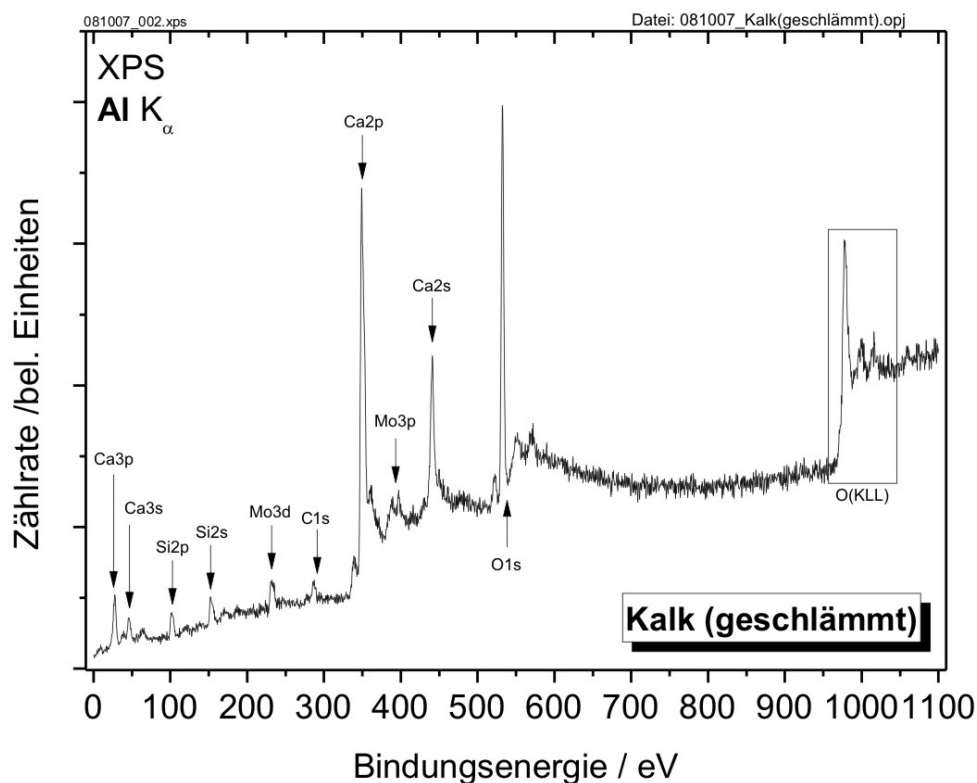


Abbildung 5.36: XPS Übersichtsspektrum einer aufgeschlammten und in situ geheizten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver

Peak nahezu verschwunden. Der geringe Anteil ist bedingt durch neue Adsorbaten aus dem Restgas, die sich während der wenigen Minuten zwischen Heizvorgang und XPS-Messung auf der Probe abgesetzt haben.

Im Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks (Abb. 5.37) findet sich nur ein vernachlässigbarer Anteil neben dem Hauptpeak bei 532,6 eV mit einer Halbwertsbreite von 4,2 eV.

Der Calcium 2p - Peak (Abb. 5.38) zeigt eine breite Struktur, die sich auch mit vorgegebenem Flächenverhältnis und Abstand von 3/2- und 1/2-Anteil, sowie festgehaltener Halbwertsbreite nicht ganz exakt mit Gauss-Kurven nachbilden lässt. In jedem Fall ist die Halbwertsbreite mit etwa 4 eV fast doppelt so groß wie in den bisherigen Messungen. Diese Verbreiterung wird durch die strukturellen Gegebenheiten verursacht sein, da die aufgeschlammte Schicht im Vergleich zur in situ präparierten Schicht weit weniger geordnet sein dürfte. Für die Peakpositionen ergeben sich hier die Werte 349,3 eV und 352,9 eV, demnach findet immer noch eine leichte

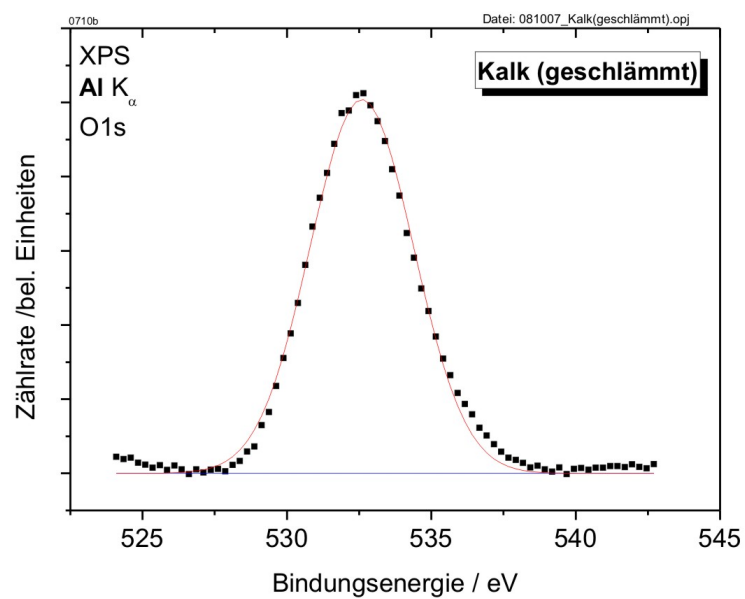


Abbildung 5.37: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks eines industriellen Branntkalks

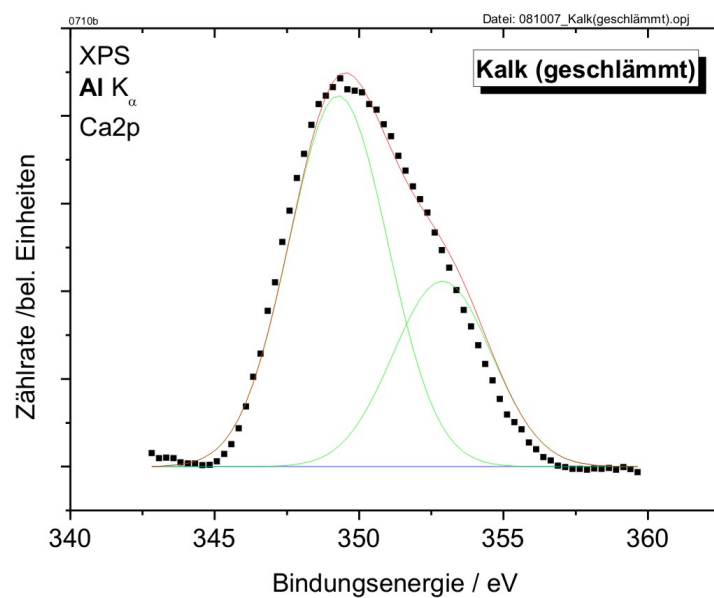


Abbildung 5.38: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks eines industriellen Branntkalks

Aufladung der Probenoberfläche um etwa 2 V statt.

Lichtmikroskopie Die Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe (Abb. 5.39) zeigt deutlich die inhomogene Dicke, der präparierten Schicht. Dies erklärt sehr gut die leichte Aufladung, die auch bei dieser Präparationsart bei den spektroskopischen Messungen noch zu verzeichnen gewesen ist, genauso wie die starke Verbreiterung aller Strukturen.

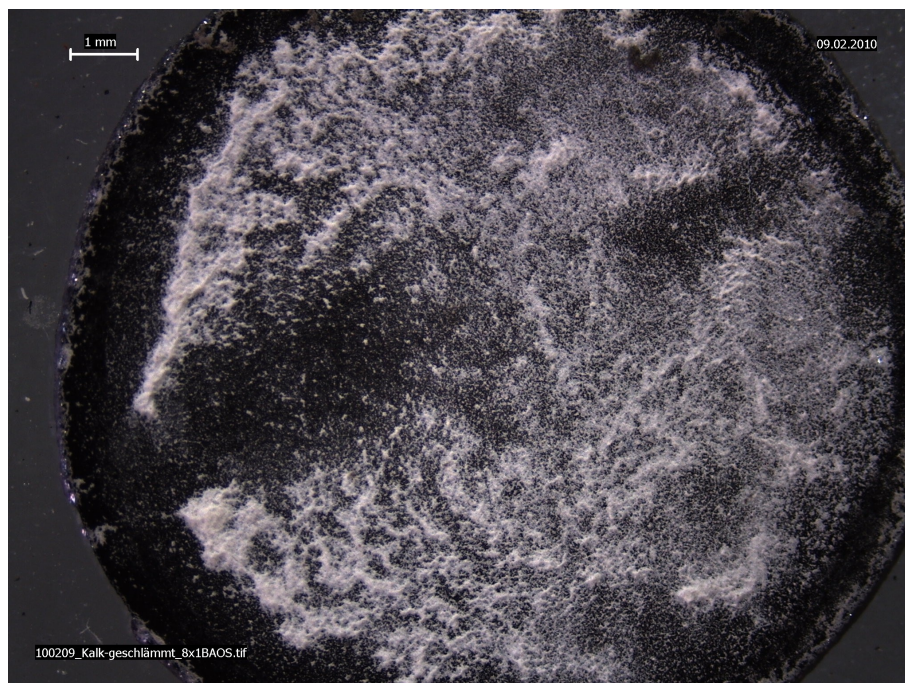


Abbildung 5.39: Lichtmikroskopische Aufnahme eines industriellen Branntkalks

5.3 Calciumhydroxid (Gelöschter Kalk)

Die Proben aus Calciumhydroxid sind wichtig, um das Abbinden des Branntkalks in wässriger Lösung nachvollziehen und verstehen zu können. Sie stellen das wichtige Bindeglied dazu aus dem technischen Kalkkreislauf dar.

5.3.1 In situ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Schicht

Die in situ präparierte Schicht stellt den Ausgangspunkt der Probenkette dar, ohne den eine sinnvolle Interpretation aller weiteren Ergebnisse bezüglich der Prozesse nur schwer möglich sein wird.

Präparation

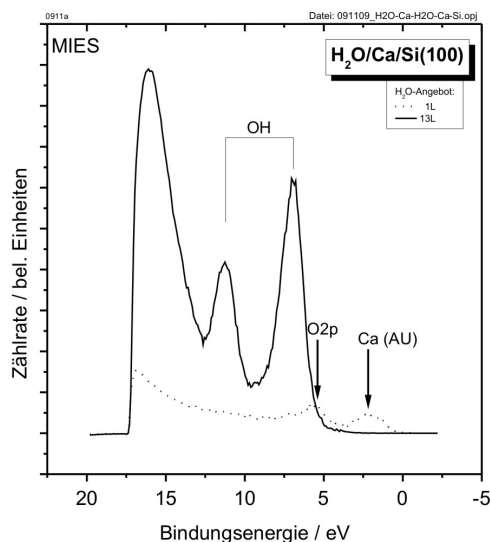
Die in situ Präparation einer Calciumhydroxid-Schicht gestaltet sich mit den gegebenen Mitteln einigermaßen schwierig. Aufgrund der Reduktionsreaktion



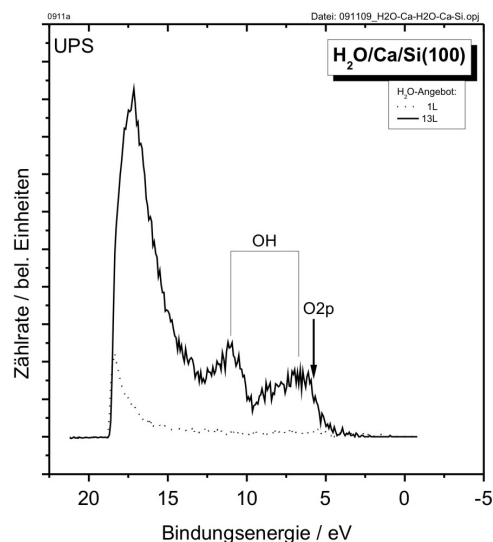
werden vorhandene Calciumhydroxid-Oberflächen von zusätzlichen Calcium-Atomen reduziert. Dies kann anhand von MIES- und UPS-Messungen nachvollzogen werden. In Abb. 5.40 sind die Messungen einer Monolage (ML) Calcium auf einem Si(100) - Waver vor und nach einem Wasserangebot dargestellt. Das anfänglich oxidierte, aber weitestgehend metallische Calcium wird dabei vollständig zu Calciumhydroxid umgesetzt. Die verbliebene Intensität Sauerstoff 2p - Emission im UPS Spektrum stammt dabei von der Silicium-Unterlage, da diese im MIES-Spektrum nicht zu sehen ist und die Ausdringtiefe der Elektronen bei UPS in diesem System ziemlich exakt 2 ML beträgt.

Daraufhin wurde eine weitere Monolage Calcium aufgedampft und wieder Wasser angeboten. Die Spektren in Abb. 5.41 zeigen, dass die bereits vorhandene Hydroxid-Schicht durch die neue Schicht Calcium nahezu vollständig reduziert wird, so ist im UPS-Spektrum ausschließlich der Sauerstoff 2p - Peak sichtbar. Im MIES-Spektrum ist dazu die bereits einsetzende Adsorption des Wassers aus dem Restgas sichtbar. Ausserdem erkennt man dort den bereits bekannten Autodetachment-Peak des metallischen Calciums. Nach der Adsorption von Wasser bis zur Sättigung bei etwa 12 L sind im MIES-Spektrum ausschließlich Peaks der Hydroxid-Gruppen sichtbar. Im UPS-Spektrum hingegen findet sich jedoch ein zusätzlicher Anteil Sauerstoff 2p - Emission, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die untere Monolage zum großen Teil noch oxidisch verblieben ist.

Mit dieser Erkenntnis ist verbunden, dass die Bildung einer vollständigen Schicht im UHV schwierig zu realisieren sein wird. Die Diffusion adsorbierter Wasser-Moleküle in den Bulk geht schließlich sehr langsam vonstatten. Da ein völlig unkontaminiertes Gasangebot experimentell aber nicht realisiert werden kann, sind die Angebotsmengen ab derer eine signifikante Karbonatisierung stattfindet allerdings zu gering.

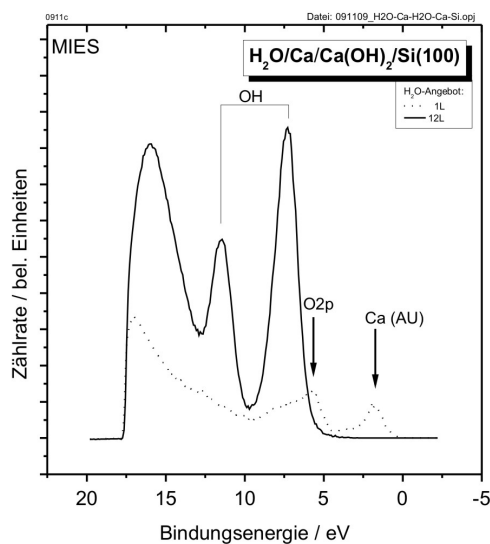


(a)

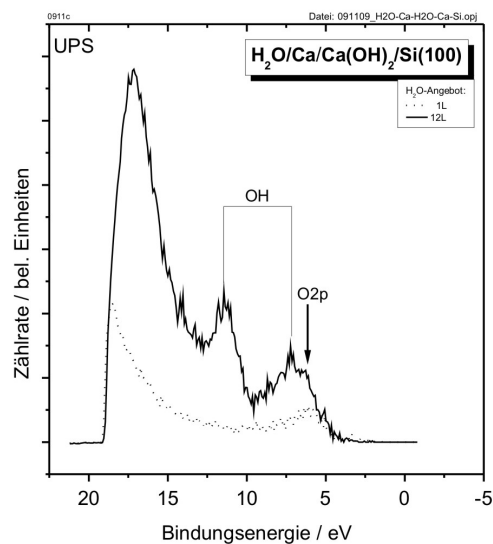


(b)

Abbildung 5.40: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Monolage Calcium auf einem Si(100) - Waver vor und nach einem Wasserangebot



(a)



(b)

Abbildung 5.41: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Monolage Calciumhydroxid auf einem Si(100) - Waver vor und nach einem Wasserangebot

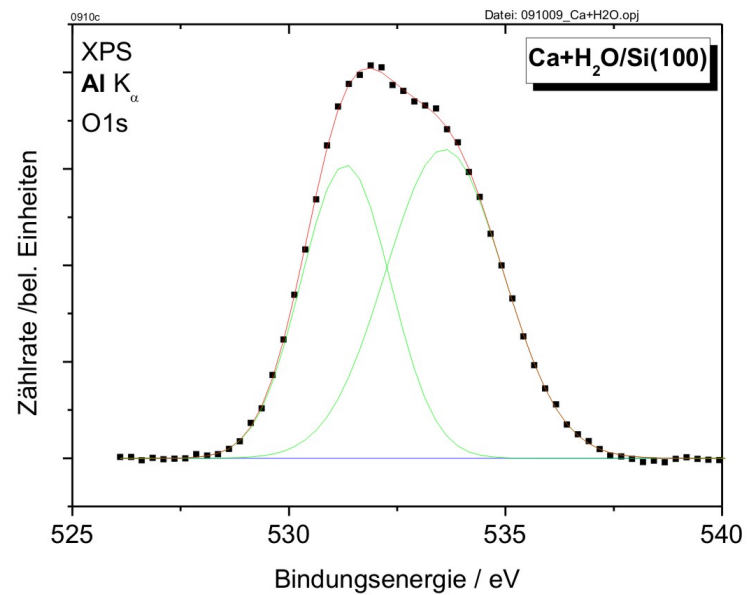


Abbildung 5.42: XPS Detailspektrum einer kontinuierlich erzeugten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schicht

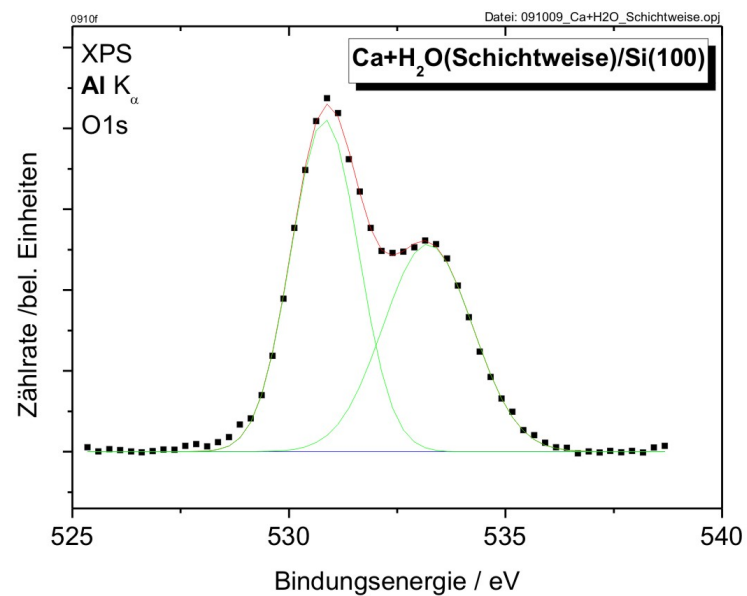


Abbildung 5.43: XPS Detailspektrum einer schichtweise erzeugten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schicht

In Abb. 5.42 ist das XPS Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks einer Schicht Calciumhydroxid, die bei einem Flux von 500 nA und einem Wasser-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar kontinuierlich präpariert worden ist. Jede Monolage hat damit eine Angebotsmenge von etwa 2,3 L Wasser erfahren. Die Auswertung der Peakflächen ergibt einen Oxidanteil von 41,96 % für diese Messung.

In Abb. 5.42 ist das XPS Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks einer Schicht Calciumhydroxid, die bei einem Flux von 500 nA und einem Wasser-Partialdruck von $1,5 \cdot 10^{-7}$ mbar präpariert worden ist, wobei auf jeweils 15 s Calcium verdampfen eine Pause von 115 s folgte. Jede Monolage hat damit eine Angebotsmenge von etwa 13,5 L Wasser erfahren. Die Auswertung der Peakflächen ergibt einen Oxidanteil von 54,65 % für diese Messung. Obwohl beim zweiten Experiment das Wasserangebot für jede aufgebrauchte Calciumschicht deutlich größer gewesen ist, ergab sich hier ein größerer Anteil des restlichen Oxids.

Da das wesentliche Problem bei der Schichterzeugung hier die Diffusion des Wassers in die unteren, reduzierten Schichten ist, drängt sich der Vorschlag auf, statt eines Wasserangebots eine Mischatmosphäre aus Sauerstoff und Wasserstoff für die Präparation zu wählen. Da die Diffusion des Wasserstoffmoleküls gegenüber dem größeren Wassermolekül deutlich schneller ist, ergibt sich für dieses Experiment die Aussicht, erfolgreich eine dicke Schicht reinen Hydroxids zu präparieren. Die Durchführung der angedeuteten Experimente war im Rahmen dieser Diplomarbeit jedoch nicht möglich.

5.3.2 Pulverreferenz

Die Pulverreferenz als Verifikation und als Interpretationshilfe für die im Anschluss bearbeitete Probe im Labor gelöschten industriellen Branntkalks ist der notwendige Zwischenschritt bei der Verallgemeinerung von den in situ präparierten Schichten auf reale Kalke. Spätestens bei dem Versuch die Prozesse zu erforschen wird bei der Interpretation an der Pulverprobe kein Weg vorbei führen.

Präparation

Die Calciumhydroxid-Referenz wurde aus Pulver mit einer Reinheit von 95,0 % unter einem Druck von 300 bar zu einer Tablette verpresst.

Charakterisierung

Die Charakterisierung war bei dieser Probe nur mit XPS möglich. In den MIES- und UPS-Spektren zeigt sich eine Struktur, die vermutlich von Adsorbaten aus der Probe stammt und die Peaks überlagert, die eigentlich beobachtet werden sollten. Auch die Reinigung der Oberfläche durch zweistündiges Sputtern mit Argon-Ionen hat dies nicht beseitigen können.

XPS Im XPS Übersichtsspektrogramm (Abb. 5.44) finden sich Molybdän - Strukturen, die durch den Probenhalter verursacht sind. Daneben sind Peaks von Calcium und Sauerstoff, sowie Kohlenstoff erkennbar. Bei diesem Kohlenstoff handelt es sich um oberflächliche Adsorbate, die bei Atmosphärendruck aufgrund der Reaktivität von Calciumhydroxid nicht verhindert werden können. Eine Reinigung im UHV durch Sputtern hinterlässt dabei so viele Defekte auf der Oberfläche, dass sich aus dem Restgas wiederum Kohlenstoff-haltige Adsorbate anlagern, die ein ähnliches Bild ergeben. Die Stöchiometrie dieser Probe berechnet sich aus dem Spektrum zu 29,12 % Calcium, 70,88 % Sauerstoff und 10,00 % Kohlenstoff. Der Kohlenstoff-Anteil kommt hier wohl durch die beschriebene Ausbildung von Calciumkarbonat an der Oberfläche zustande.

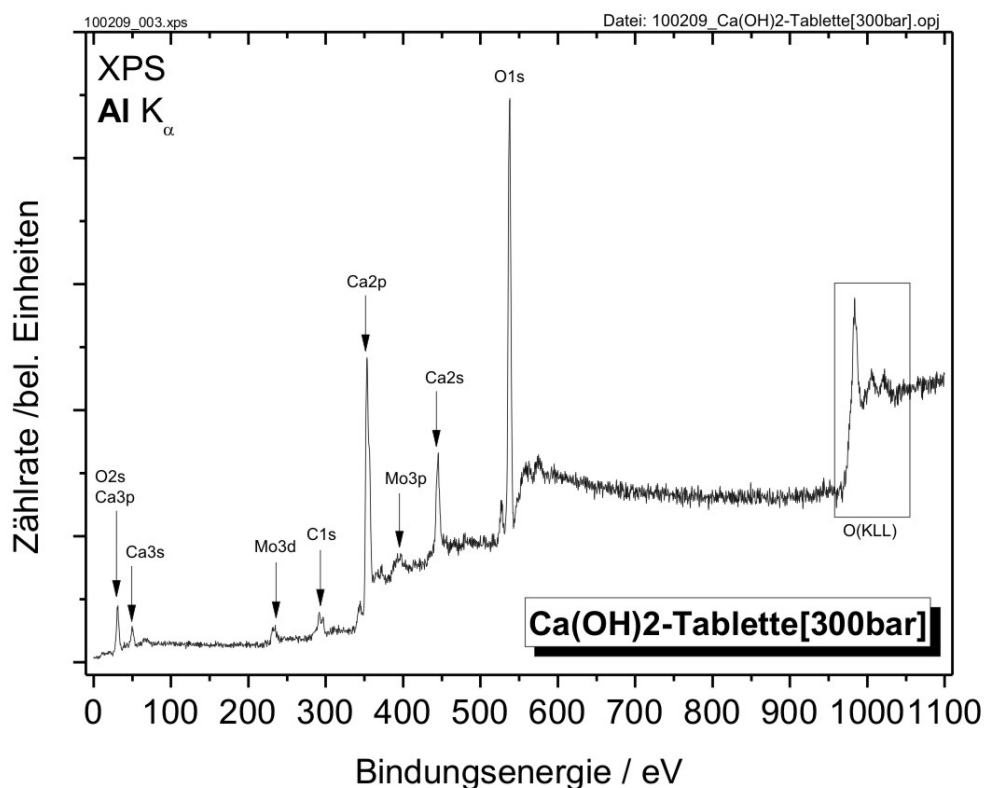


Abbildung 5.44: XPS Übersichtsspektrum einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

Im XPS Detailspektrum der Kohlenstoff 1s - Region (Abb. 5.45) finden sich zwei Peaks. Der erste Peak liegt bei 290,8 eV und besitzt eine Halbwertsbreite von 2,45 eV, der zweite Peak liegt bei 295,5 eV und hat eine Halbwertsbreite von

2,92 eV. Die Bindungsenergien sind dabei durch die Aufladung der Probe zu größeren Werten verschoben. Der stärker gebundene Peak entspricht hier demjenigen, den wir bereits bei den Gasangebotsmessungen als typisch für Calciumkarbonat identifiziert hatten. Der andere Peak ist nach [STIP91] charakteristisch für gefälltes Calciumkarbonat, was auf den hier vorliegenden Fall zutrifft, bei dem die Oberfläche durch die natürliche Wasserschicht bei atmosphärischen Bedingungen beeinflusst worden ist.

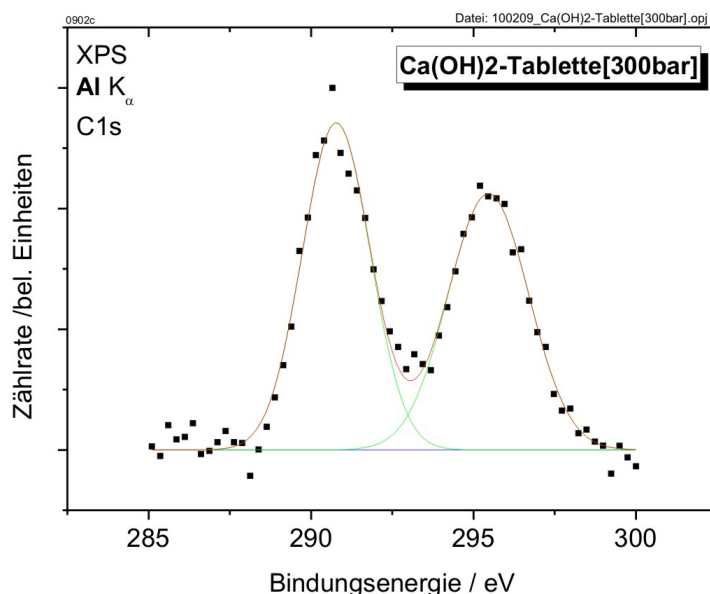


Abbildung 5.45: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

Der Sauerstoff 1s - Peak besteht hier nur aus einem einzigen Anteil (vgl. Abb. 5.46), der eine Bindungsenergie von 536,9 eV und eine Halbwertsbreite von 2,85 eV aufweist. Unter Beachtung der hier vorliegenden Aufladung können diese Werte künftig für Hydroxide angenommen werden.

Das XPS Detailspektrum des Calcium 2p - Peaks (Abb. 5.47) zeigt den erwarteten Aufbau, das Intensitätsverhältnis beider Anteil stimmt gut mit der Theorie überein. Die Positionen der Peakmaxima sind hier 352,5 eV und 355,9 eV, die Halbwertsbreite beträgt 2,59 eV.

MIES/UPS Die MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.48) wurden mit Hilfe der Aufladungskompensation bei einem Beschleunigungspotential von 3,0 V und einem Strom von 2,8 A aufgenommen. Sie lassen sich hier nicht qualitativ auswerten, da eine nicht identifizierbare Struktur bei 13,45 eV im MIES-Spektrum bzw. 14,93 eV im

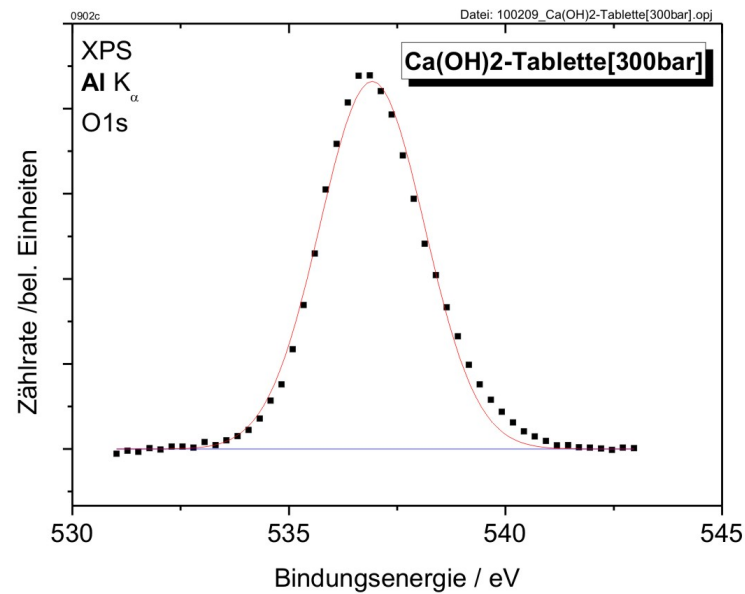


Abbildung 5.46: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

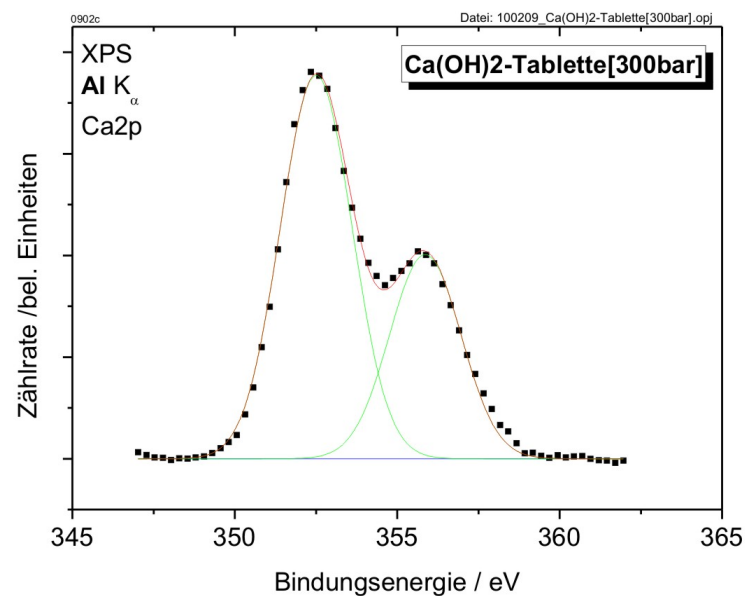


Abbildung 5.47: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

UPS-Spektrum alle sonstigen Strukturen überlagert. Die Energiedifferenz entspricht dabei genau dem Unterschied der Anregungsenergie des He^* im AD-Prozess und der Energie der HeI -Linie. Möglicherweise liegt dem ein Effekt zugrunde, der durch die Aufladungskompensation induziert wird. Dies wird in noch folgenden Arbeiten zu klären sein.

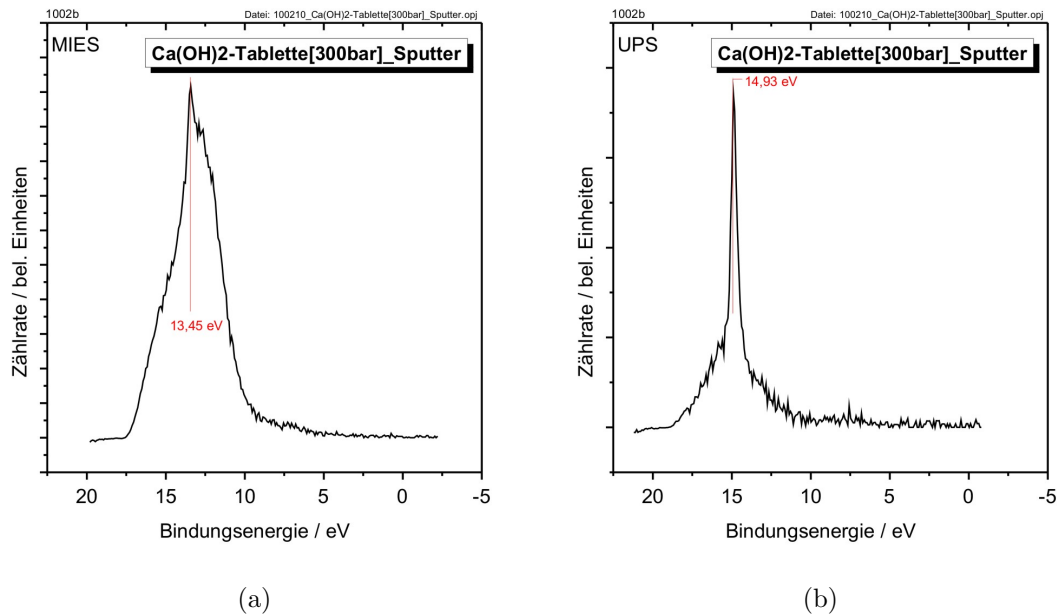


Abbildung 5.48: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

Lichtmikroskopie In Abb. 5.49 ist die vom Sputtern verfärbte Calciumhydroxid-Pulverprobe sichtbar. Was dort wie eine Wölbung der Probenoberfläche aussieht ist allerdings nur eine unregelmäßige Verfärbung aufgrund von Abschirmungseffekten der schräg einfallenden Argon-Ionen durch den Probenhalter. Im unteren Bereich sind eingepresste Fasern sichtbar, die als Rückstände der Reinigungstücher mit dem Auge nicht erkennbar waren.

Die Detailaufnahme (Abb. 5.49) zeigt die dunklen Stellen auf der Probenoberfläche etwas deutlicher. Die Ursache der Entstehung dieser unregelmäßigen Verfärbung beim Sputtern ist jedoch unklar.

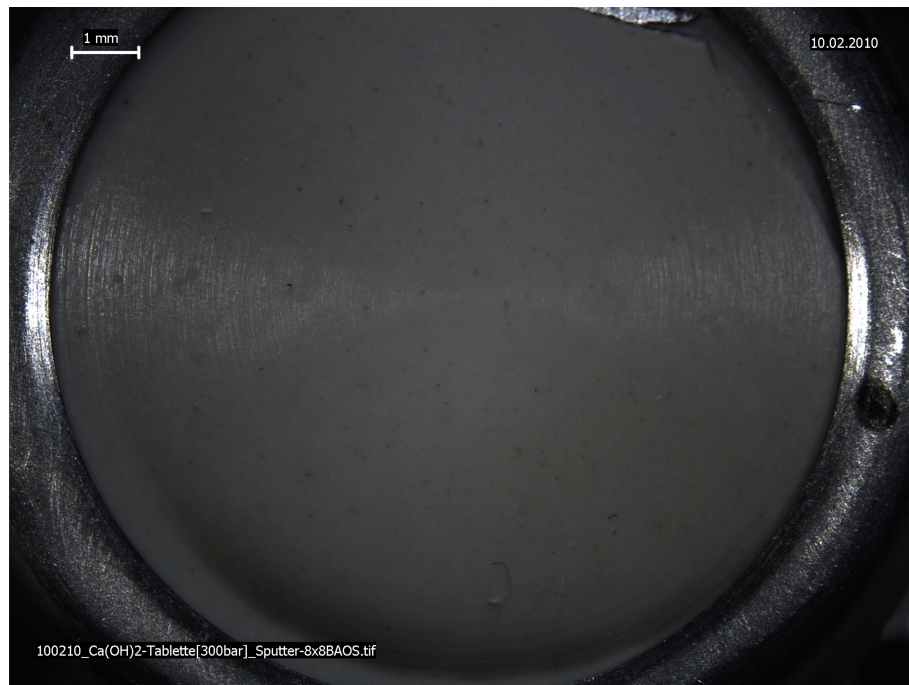


Abbildung 5.49: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

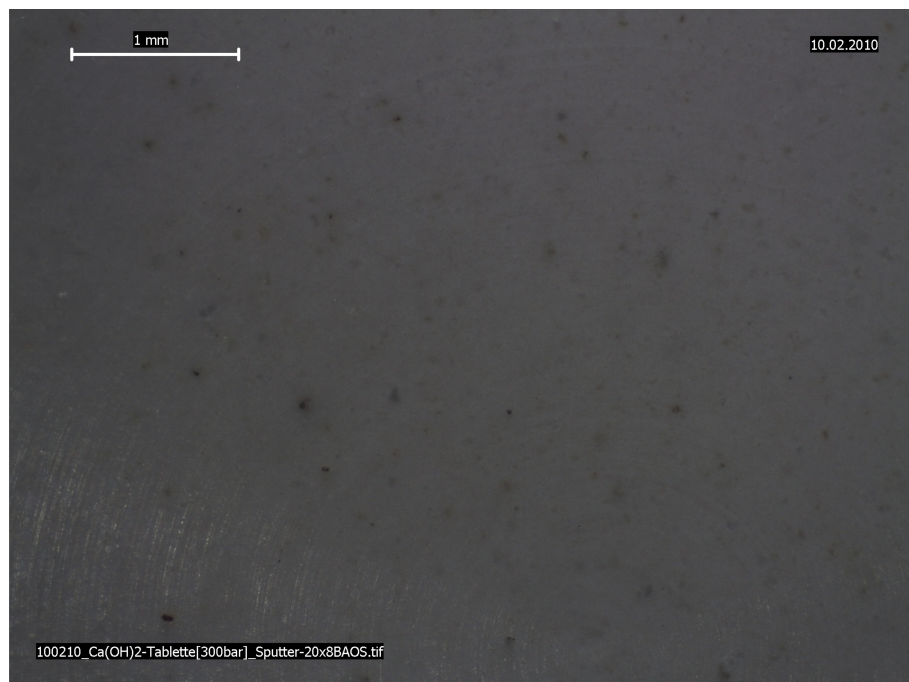


Abbildung 5.50: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe

5.3.3 gelöschter industrieller Kalk

Bei der Erforschung der unterschiedlichen Prozesse die an Calciumhydroxid unter Anwesenheit von Kohlendioxid im UHV, an realen Atmosphären und in wässriger Lösung stattfinden sind gerade diese Proben die Basis. Anhand solcher realer gelöschter Proben kann in Folgearbeiten das Verständnis dieser unterschiedlichen Prozesse erlangt werden.

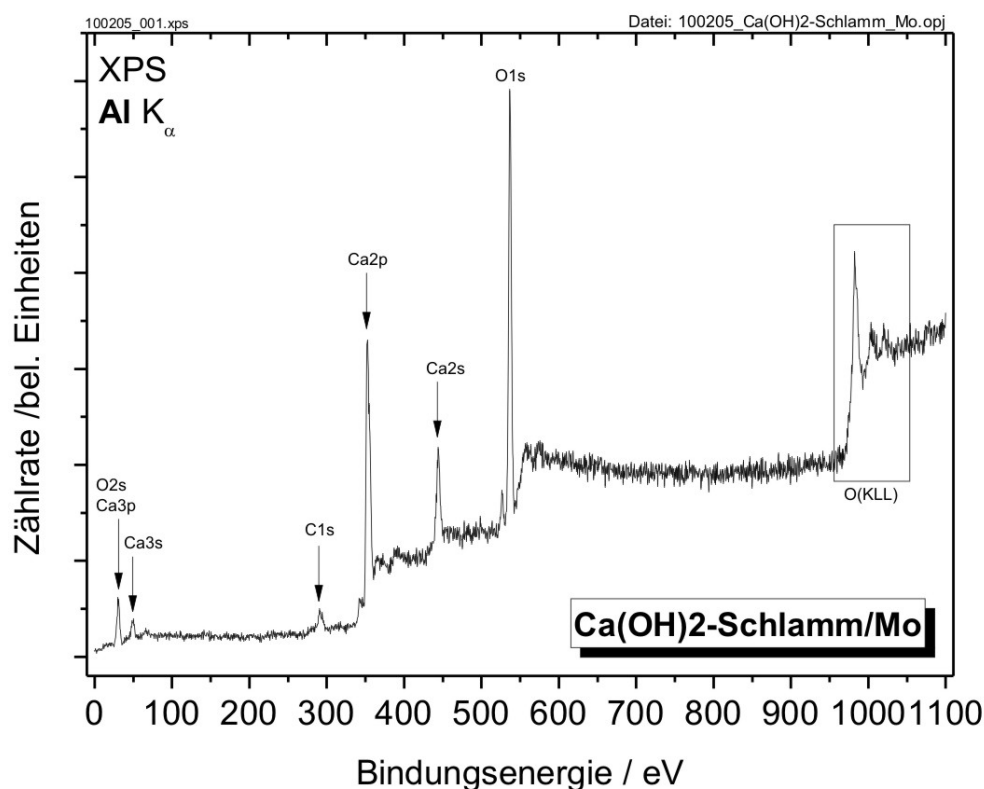


Abbildung 5.51: XPS Übersichtsspektrum einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

Präparation

Die Präparation von Proben geschah, indem Stücke des industriellen Branntkalks einige Minuten in deionisiertem Wasser gerührt wurden. Anschließend wurde das überschüssige Wasser abgegossen und der verbliebene, weißliche Schlamm dünn auf einen Silicium (100) - Waver aufgetragen. Das Evakuieren in der Schleusenkammer

hat dann für ein schnellstmögliches Trocknen der Probe gesorgt, um ein Abbinden des Kalks weitestmöglich zu verhindern. Eine Überführung bereits karbonatisierten Kalks zurück zum Hydroxid ist aufgrund der größeren freien Bindungsenthalpie des Karbonats nicht möglich.

Charakterisierung

Die Viskosität der erzeugten Suspension ist für das erzeugte Kalkwasser deutlich größer, als dies bei Branntkalk und Ethanol der Fall war. Die daraus resultierende Schicht ist demzufolge deutlich dicker als dies bei der Branntkalkprobe der Fall war, sodass die Messung mittels MIES und UPS nur unter Zuhilfenahme der Aufladungskompensation geschehen konnte. Die Positionen aller Strukturen in den XPS Spektren sind daher aufladungsbedingt verschoben und können daher nur relativ zueinander verwendet werden.

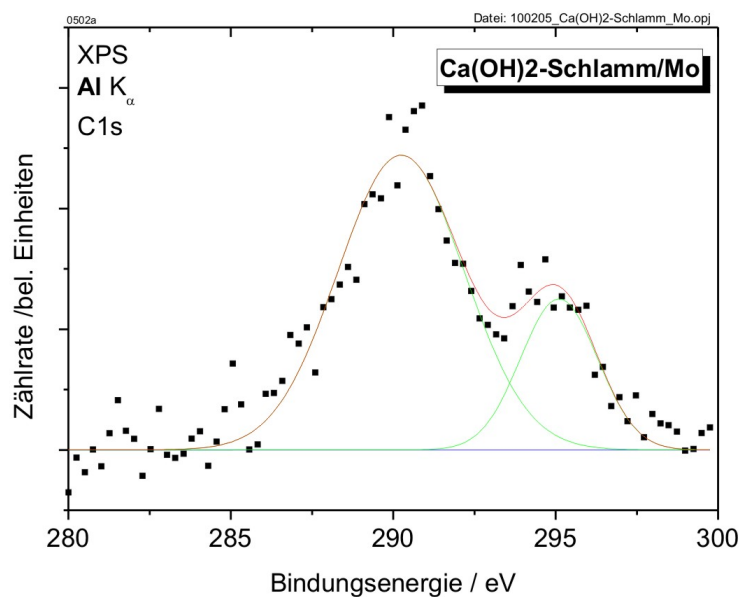


Abbildung 5.52: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

XPS Das XPS Übersichtsspektrum (Abb. 5.51) zeigt neben Calcium und Sauerstoff aus der Probe und Molybdän des Probenträgers auch einen Anteil Kohlenstoff. Die Zusammensetzung der Probe weist 28,24 % Calcium, 62,13 % Sauerstoff und 9,63 % Kohlenstoff auf. Dies deutet darauf hin, dass während der Präparation die Karbonatisierung bereits eingesetzt hat.

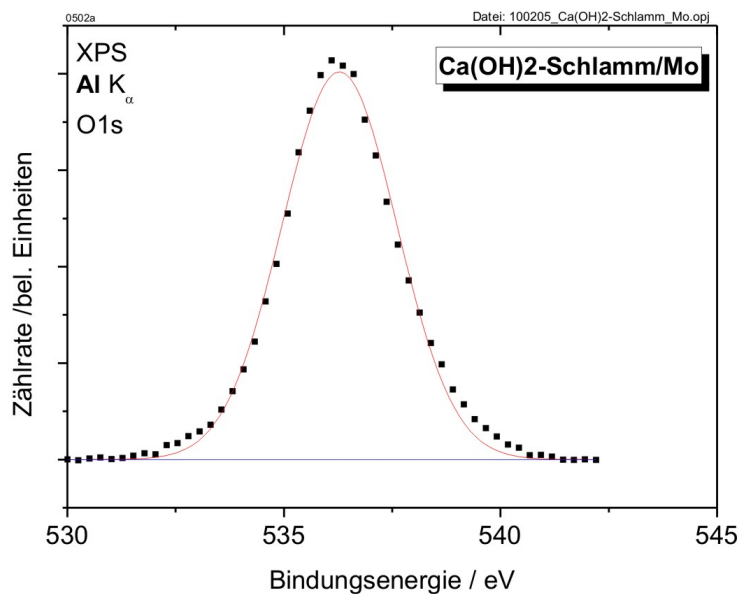


Abbildung 5.53: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

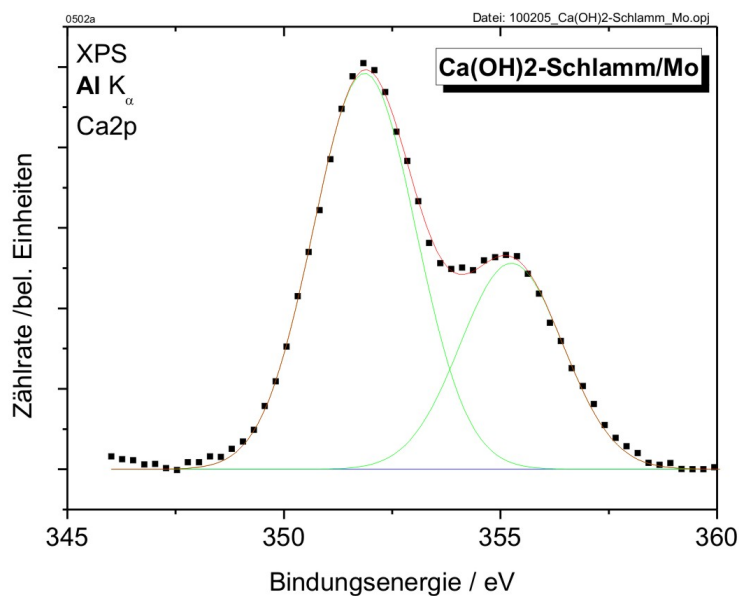


Abbildung 5.54: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

Im Detailspektrum des Kohlenstoff 1s - Peaks (Abb. 5.52) sind zwei Peaks sichtbar. Der erste Peak liegt bei 290,2 eV Bindungsenergie und hat eine Halbwertsbreite von 4,57 eV, der zweite Peak bei 295,1 eV ist 2,79 eV breit. Diejenige Struktur bei etwas höherer Bindungsenergie entspricht dabei dem, was wir in Abschnitt 5.2.3 als Calciumkarbonat identifiziert haben. Das Einsetzen der Ausfällung lässt sich jedoch bei der Präparation nicht vollständig verhindern. Der Peak bei etwas verminderter Bindungsenergie ist weiterer adsorbierter Kohlenstoff, wie er bereits bei den Angebotsmessungen auf metallischem Calcium beobachtet werden konnte.

Im Detailspektrum des Sauerstoff 1s - Peaks (Abb. 5.53) findet sich nur ein Anteil bei einer Bindungsenergie von 536,3 eV, was darauf schließen lässt, dass die Umsetzung zum Hydroxid nahezu vollständig abgelaufen ist. Mit einer Halbwertsbreite von 3,1 eV ist der Peak jedoch im Vergleich zu den Angebotsmessungen deutlich verbreitert. Dies dürfte in der ungeordneteren Struktur der aufgeschlämmten Schicht gegenüber der im Vakuum präparierten Schicht begründet liegen.

Das Detailspektrum des Calcium 2p - Peaks (Abb. 5.54) zeigt die erwartete Doppelstruktur mit Peaks bei 351,9 eV und 355,3 eV. Die Halbwertsbreite ist mit 2,8 eV ebenso verbreitert, wie das schon beim Sauerstoff der Fall war.

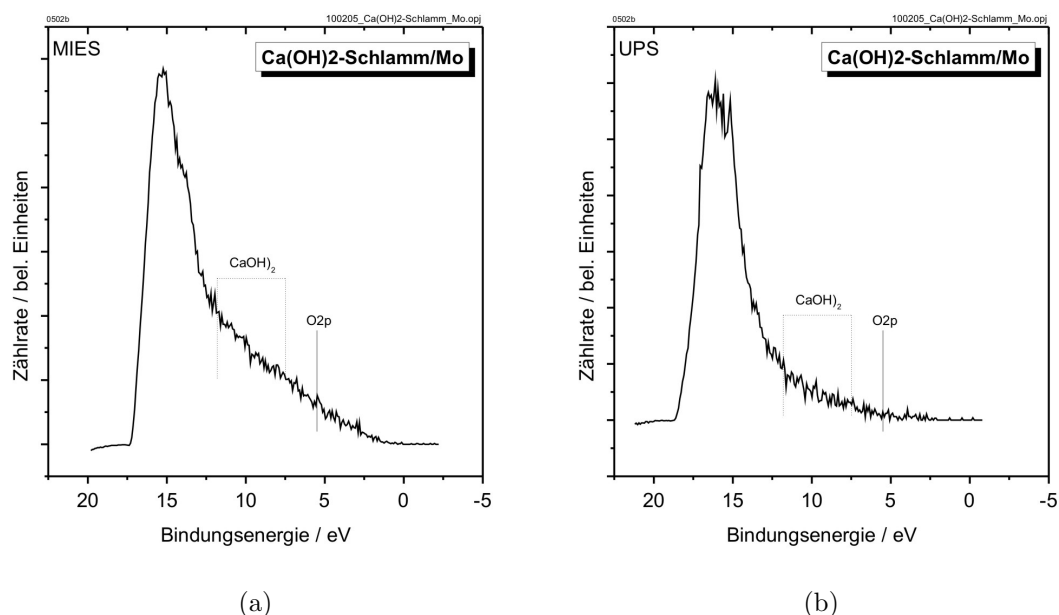


Abbildung 5.55: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

MIES/UPS Die MIES- und UPS-Messung ist mit Hilfe der Ladungskompensation bei einem Beschleunigungspotential von 3,0 V und einem Strom von 3,0 A durchgeführt wurden. Die aufgenommenen Spektren (Abb. 5.55) lassen sich in die-

sem Fall allerdings nicht quantitativ auswerten, da durch die Peakbreiten der Untergrund aufgrund gestreuter Elektronen (sog. Sekundärelektronen) nicht sinnvoll subtrahiert werden kann. Nichtsdestotrotz erkennt man sowohl bei MIES wie auch bei UPS Strukturen bei 7,5 eV und 11,8 eV, die charakteristisch für Hydroxidgruppen sind. Desweiteren ist eine Struktur bei 5,5 eV sichtbar, wie sie durch Sauerstoff im Calciumoxid verursacht wird. Eine weitere Struktur ist bei 13,5 eV sichtbar; diese deutet an, dass die Karbonatisierung bereits eingesetzt hat.

Lichtmikroskopie Die Aufnahme des Lichtmikroskops von der Probe gelöschten industriellen Kalks (Abb. 5.56) zeigt, dass diese Schicht deutlich dicker ist, als dies beim nicht gelöschten industriellen Branntkalk der Fall war. Zusätzlich ist die Oberfläche der Probe an einigen Stellen eingerissen und stark zerklüftet.

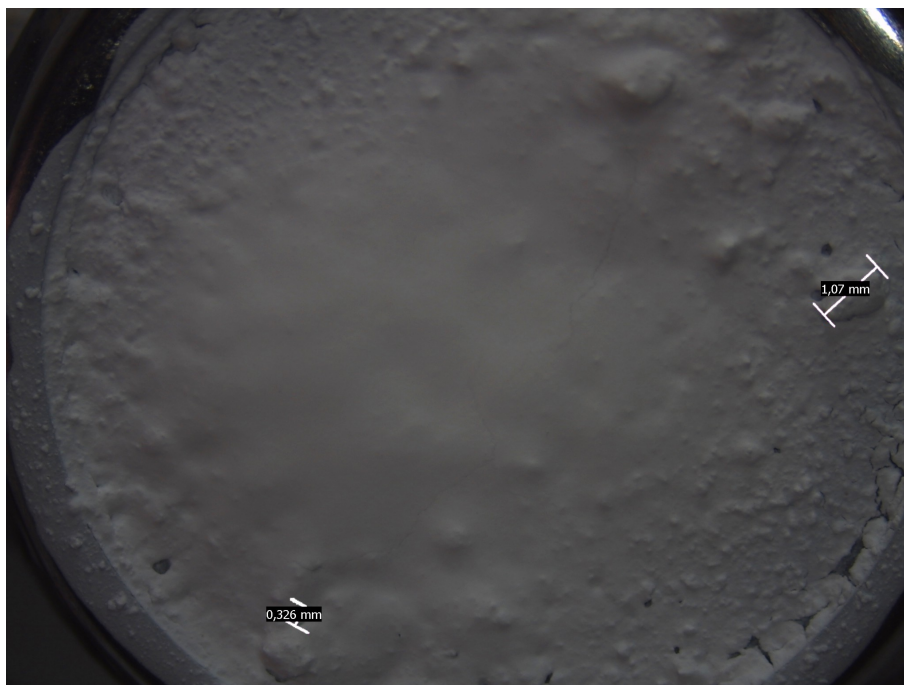


Abbildung 5.56: Lichtmikroskopische Aufnahme einer aufgeschlämmten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks

5.4 Calciumkarbonat (Kalkstein)

Die Präparation einer reinen Schicht Calciumkarbonats unter definierten Bedingungen ist für die weiterführenden Untersuchungen voraussichtlich wichtiger, als alle bisher aufgeführten in situ präparierten Schichten. Für die Beschreibung der Prozesse beim Brennen, was von besonderer technologischer wie auch ökonomischer Bedeutung ist, stellt gerade diese Probe als unverzichtbar für das vollständige Verständnis dar.

5.4.1 In situ CaCO_3 - Schicht

Der folgende Abschnitt zeigt die bestmögliche Präparation einer Calciumkarbonat-Schicht, deren Realisierung im Verlauf dieser Arbeit möglich war. In zukünftigen Arbeiten sollte zusätzlich zu der hier gewählten, kontinuierlichen Präparation ein iteratives, schichtweises Verfahren zum Vergleich untersucht werden. Sinnvoll wäre dabei eine wiederholte Abfolge, bei der zunächst Calcium verdampft, im Anschluss Sauerstoff angeboten und schlussendlich Kohlendioxid adsorbiert wird.

Präparation

Wie bereits angekündigt handelt es sich bei dem hier vorgestellten um ein kontinuierliches Verfahren. Als Substrat wurde wiederum ein Silicium (100) - Wafer benutzt, dessen Oberfläche durch Flashen bis auf 1050°C gereinigt wurde. Während der gesamten Präparationsphase wurde auch hier ein Teil der Anlage mittels flüssigem Stickstoff gekühlt, um so wenig Wasser wie möglich im Restgas zu haben. In einer Atmosphäre aus $3 \cdot 10^{-7}$ mbar CO_2 und $7 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 wurde dann bei einem Ionenflux von 500 nA für 3 min Calcium verdampft.

Charakterisierung

Die Charakterisierung der Schicht, welche nach den oben beschriebenen Parametern erzeugt wurde, geschah mittels XPS und MIES/UPS. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

XPS Das XPS Übersichtsspektrum (Abb. 5.57) zeigt neben Molybdän vom Probenträger und Silicium von der durchscheinenden Unterlage nur Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff, wie man es erwarten würde. Die Zusammensetzung weicht mit 23,29 % Calcium, 58,13 % Sauerstoff und 18,59 % Kohlenstoff etwas vom stöchiometrischen Karbonat ab. Der Calcium-Überschuss deutet dabei darauf hin, dass die Schicht nicht vollständig karbonatisiert ist. Die Schichtdicke nach Formel 3.15 errechnet sich hier zu 2,92 nm.

Im Detailspektrum des Kohlenstoff 1s - Peaks sind zwei Strukturen sichtbar, von denen der stärker gebundene Peak bei einer Bindungsenergie von 292,1 eV mit einer

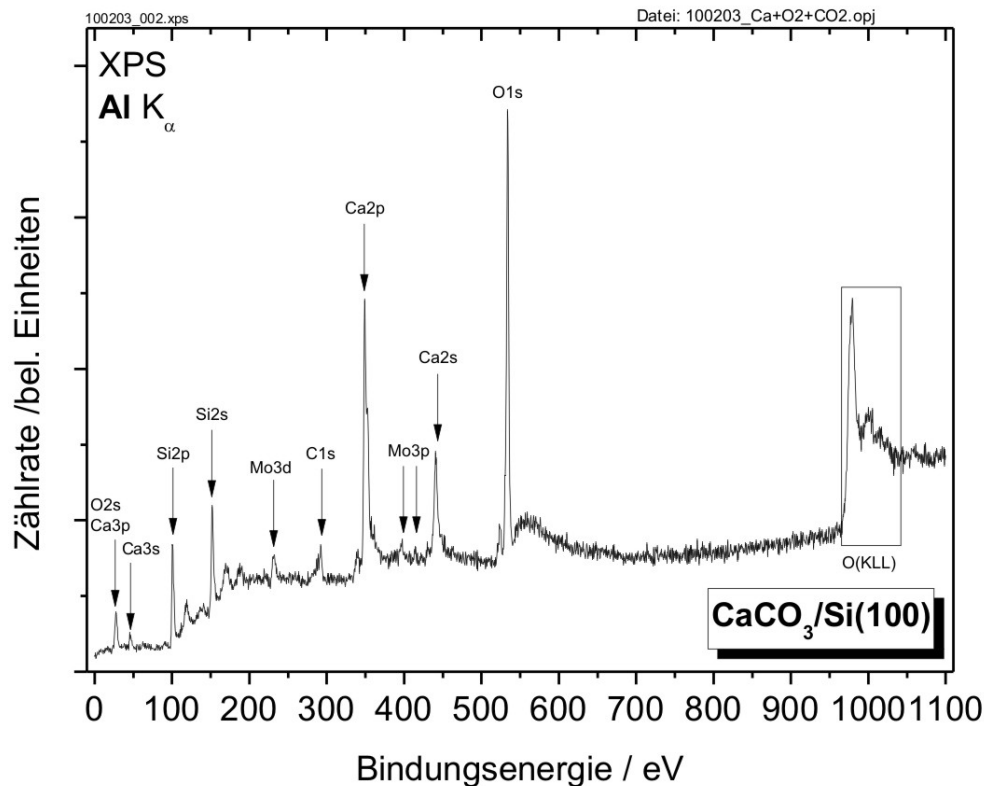


Abbildung 5.57: XPS Übersichtsspektrum einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

Halbwertsbreite von 1,9 eV spezifisch für Karbonate ist. Die Existenz des zusätzlichen Peaks bei geringerer Bindungsenergie zeigt, dass das Sauerstoff-Angebot gegenüber dem Kohlendioxid-Angebot nicht groß genug gewesen sein muss, wenngleich dieser wesentlich geringer ist, als dies beim Angebot von Kohlendioxid auf reinem Calcium der Fall war.

Das Detailspektrum der Region um den Sauerstoff 1s - Peak weist zwei Subpeaks auf, von denen derjenige bei 530,5 eV dem Calciumoxid zugeordnet werden kann, obwohl er mit 2,6 eV deutlich breiter ist als dies bei einem reinen Oxid der Fall war. Die Struktur bei 533,5 eV gehört zum Calciumkarbonat, hier ist die Halbwertsbreite mit 2,5 eV etwas geringer als bei rein oberflächlichen Karbonaten, was für eine deutlich günstigere Anordnung der Moleküle spricht. Die Auswertung der Flächenverhältnisse ergibt einen Anteil von 14,5 % oxidischen Anteil und 85,5 % Karbonat.

Der Calcium 2p - Peak zerfällt wie erwartet in zwei Anteile bei 348,7 eV und

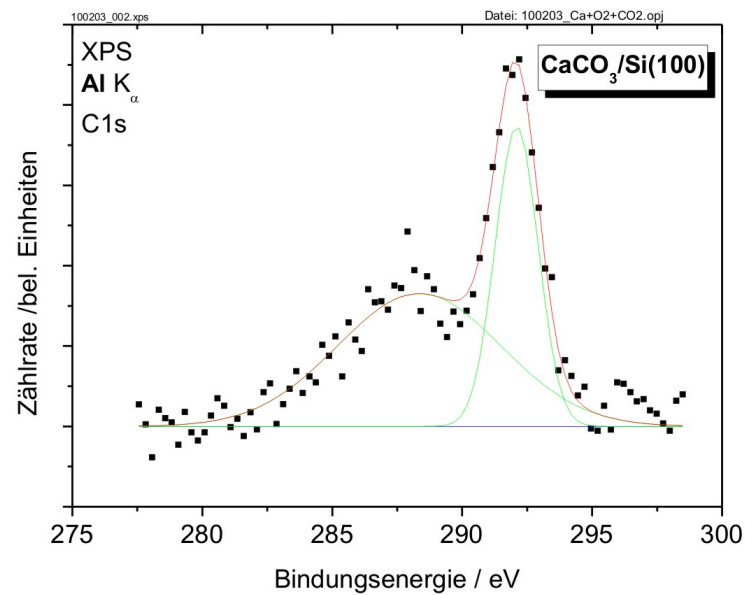


Abbildung 5.58: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

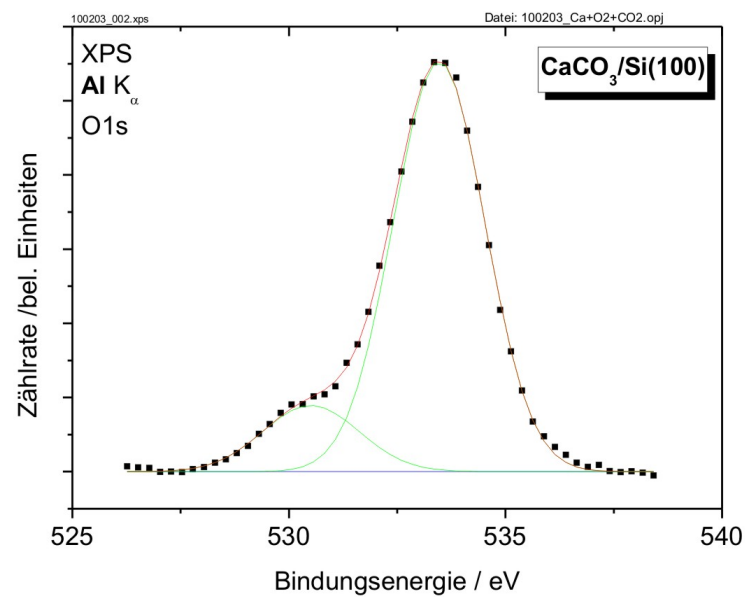


Abbildung 5.59: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

352,1 eV, deren Flächenverhältnis mit 2 : 1 exakt dem Ideal entspricht. Die Halbwertsbreite fällt mit 2,56 eV etwas größer aus als bei den bisherigen Karbonaten aus Gasangeboten. Das dürfte in diesem Fall durch die Durchsetzung mit Calciumoxid aufgrund der unvollständigen Karbonatisierung bedingt sein. Die Unterstrukturen aufgrund der chemischen Verschiebung sind zwar mit unserer Anlage nicht auflösbar, es ergibt sich auf diese Weise allerdings trotzdem eine entsprechend höhere Halbwertsbreite.

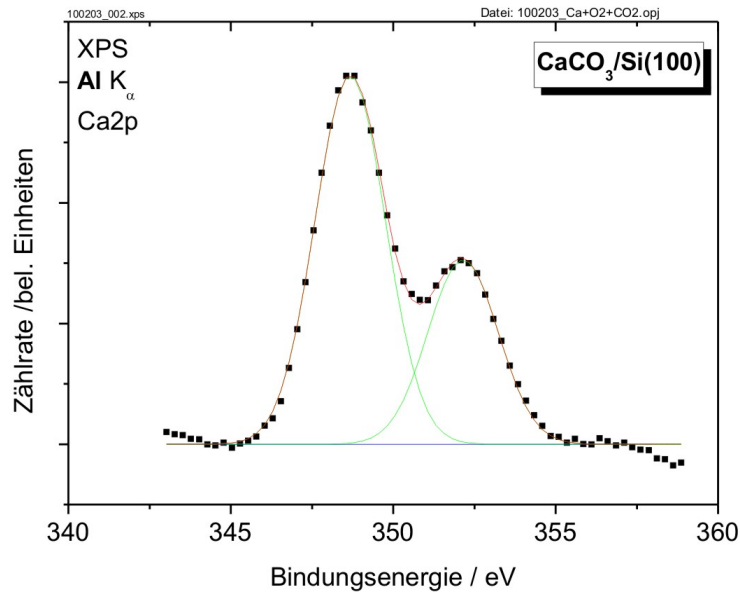


Abbildung 5.60: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

MIES/UPS In den MIES- und UPS-Spektren (Abb. 5.61) finden sich wieder die bereits bekannten typischen Karbonatstrukturen aus drei Subpeaks. Das MIES-Spektrum (a) weist keinerlei Intensität an der Position des Sauerstoff 2p auf, die für vorhandene Calciumoxid-Anteile sprechen würde. Im UPS-Spektrum (b) jedoch findet sich dort Schulter, die analog zum XPS Spektrum auf unvollständige Karbonatisierung hinweist.

Die eben genannte Struktur im UPS-Spektrum genauer ausgewertet ist in Abb. 5.62 aufgetragen. Man erkennt sehr deutlich, dass neben dem dritten Peak des Karbonats ein Anteil vom Sauerstoff 2p - Orbital aus dem Oxid bei 5,5 eV Bindungsenergie zu sehen ist. Die Halbwertsbreite des oxidischen Anteils beträgt dabei 1,53 eV, diejenige der Karbonatstruktur 1,99 eV. Das Flächenverhältnis gibt einen Anteil von 17,4 % des Oxids gegenüber 82,6 % Karbonat an, wobei hier die etwas unterschiedlichen Wechselwirkungsquerschnitte der Orbitale nicht mit einbezogen werden

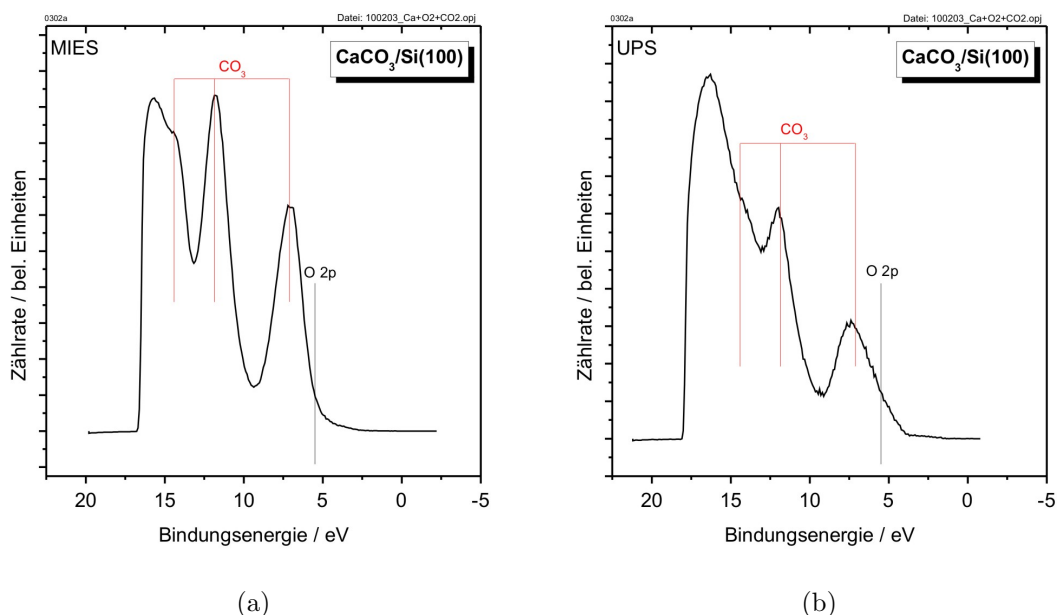


Abbildung 5.61: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

konnten. Die Tendenz unterstreicht damit aber das Ergebnis der XPS-Messung.

5.4.2 Pulverreferenz

Die Pulverreferenz stellt zum Einen das Bindeglied zwischen der in situ präparierten Probe und dem Kalkstein dar. Zum Anderen ist sie aufgrund der Herstellungsmethode des Pulvers über Fällungsreaktionen auch das Musterbeispiel für präzipitiertes Calciumkarbonat, wie es nach dem Abbinden im technischen Kalkkreislauf entsteht.

Präparation

Die Probe wurde präpariert, indem Pulver Calciumkarbonat-Pulver mit einer Reinheit von 99,5 % und einer Korngröße von $5\ \mu\text{m}$ unter einem Druck von 200 bar in einen Molybdän-Napf verpresst wurde. Eine weitere Reinigung fand nicht statt.

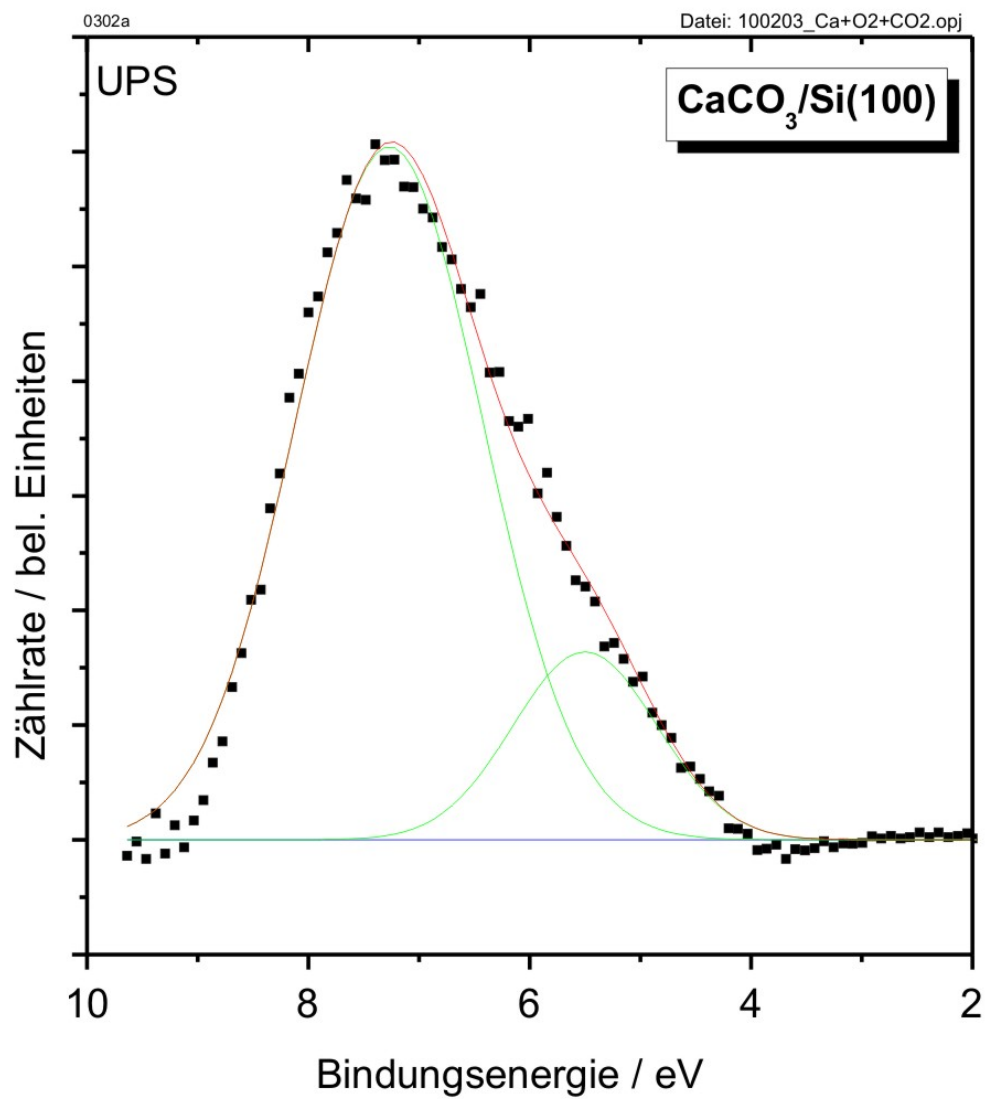


Abbildung 5.62: Detaillierte Auswertung des Sauerstoff-Anteils im UPS Spektrum einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht

Charakterisierung

Die Charakterisierung konnte bei dieser Probe nur mittels XPS durchgeführt werden, da in den MIES- und UPS-Spektren eine zusätzliche, nicht identifizierbare Struktur auftaucht. Die Intensität dieser Struktur ist dabei so groß, dass das restliche Spektrum zu stark überlagert wird, um daraus noch Informationen ziehen zu

XPS Die Charakterisierung der Calciumkarbonat-Pulverprobe mit XPS zeigt keinerlei Verschmutzung durch fremde Stoffe, im Übersichtsspektrum (Abb. 5.63) finden sich allein Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Stöchiometrie zeigt einen deutlich überhöhten Kohlenstoff-Anteil, wohingegen das Verhältnis von Calcium zu Sauerstoff sehr nah am Ideal (1 : 3) liegt.

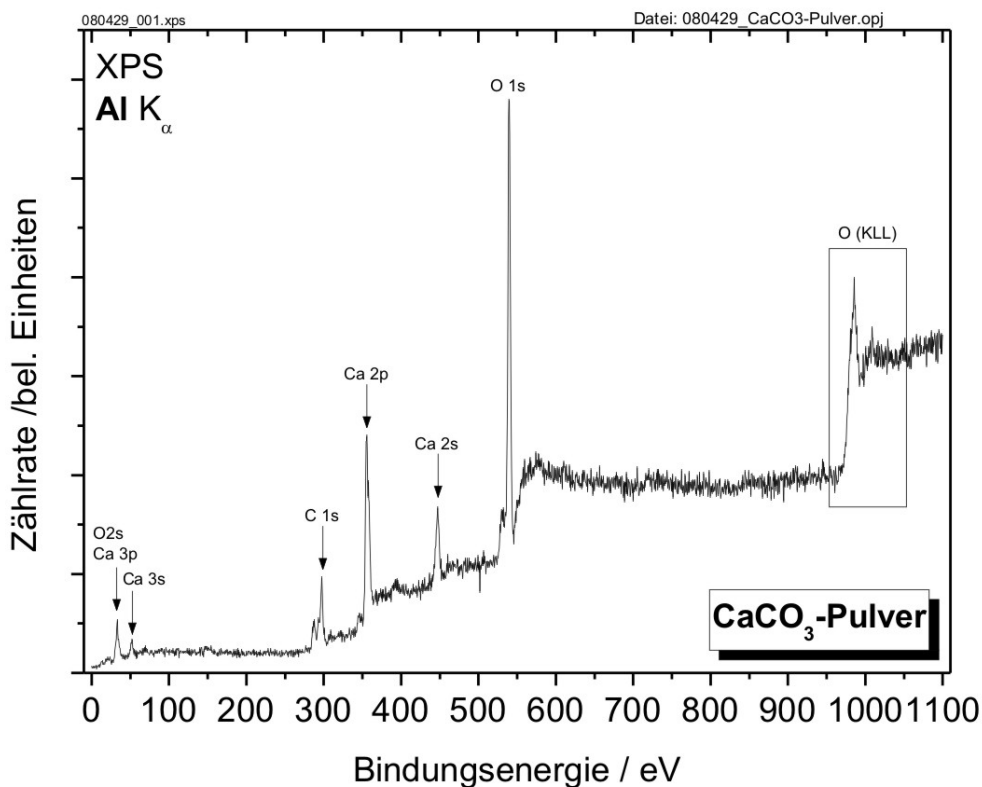


Abbildung 5.63: XPS Übersichtsspektrum einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

Im Detailspektrum der Kohlenstoff 1s - Region (Abb. 5.65) lassen sich drei sauber trennbare Peaks finden. Von diesen Peaks ordnen wir denjenigen mit der höchsten

Bindungsenergie bei 297,1 eV und einer Halbwertsbreite von 3,1 eV analog zu den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte dem Karbonat zu. Der mittlere Peak bei 292,2 eV mit einer Breite von 3,3 eV ist nach [STIP91] charakteristisch für Calciumkarbonat, das durch Ausfällung gewonnen wurde. Der Peak mit der geringsten Bindungsenergie bei 286,8 eV und einer Breite von ebenfalls 3,3 eV könnte von einer oberflächlichen Verschmutzung und Adsorbaten stammen, da die Probe so gemessen wurde, wie sie ins Vakuum eingeschleust wurde. Nimmt man entsprechend nur die Fläche des dritten Anteils des Kohlenstoff 1s für die Berechnung der Stöchiometrie, so kommt das nahezu ideale Verhältnis $\text{Ca} / \text{C} / \text{O} = 19,51\% / 58,79\% / 21,70\%$ heraus.

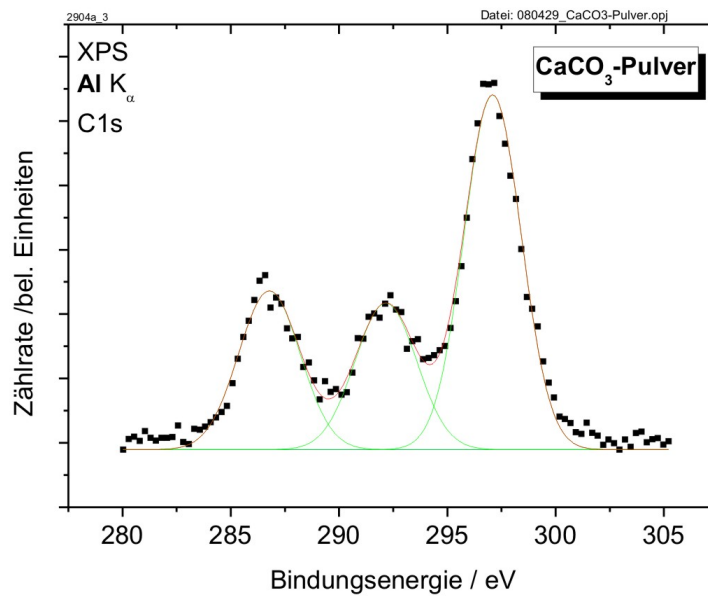


Abbildung 5.64: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

Das Detailspektrum für den Sauerstoff 1s - Peak (Abb. 5.65) zeigt eine einzelne Gauss-förmige Struktur bei 538,9 eV mit einer festgehaltenen Halbwertsbreite von 2,8 eV, die aus den früheren Messungen übernommen wurde.

Für die Calcium 2p - Region finden wir die bekannte $3/2 - 1/2$ - Doppelstruktur bei Bindungsenergien von 354,5 eV und 357,9 eV mit einer Halbwertsbreite von 2,8 eV. Bei etwas höheren Energien sind hier jedoch weitere Strukturen sichtbar, die aus Volumen-Plasmonen herrühren könnten, welche bei monomolekularen Karbonatschichten nicht sichtbar waren. Eine weitere mögliche Ursache dafür sind Oberflächen-Karbide, die sich aus Adsorbaten gebildet haben könnten.

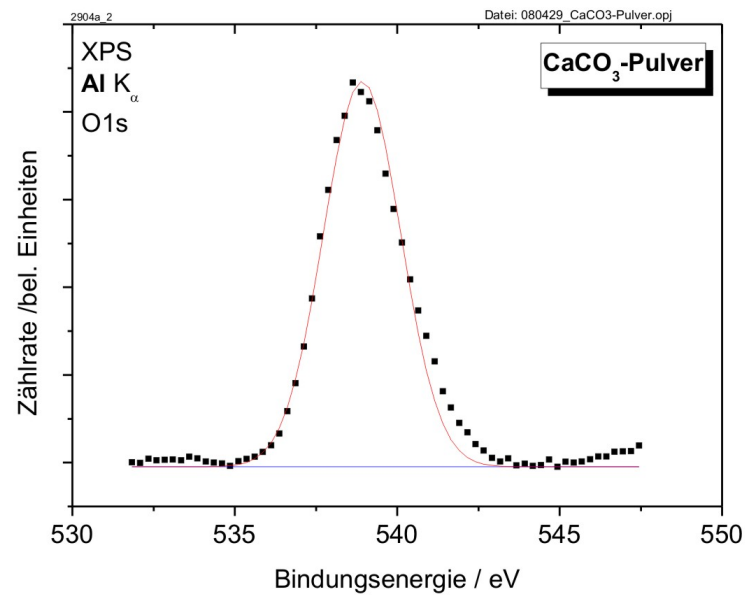


Abbildung 5.65: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

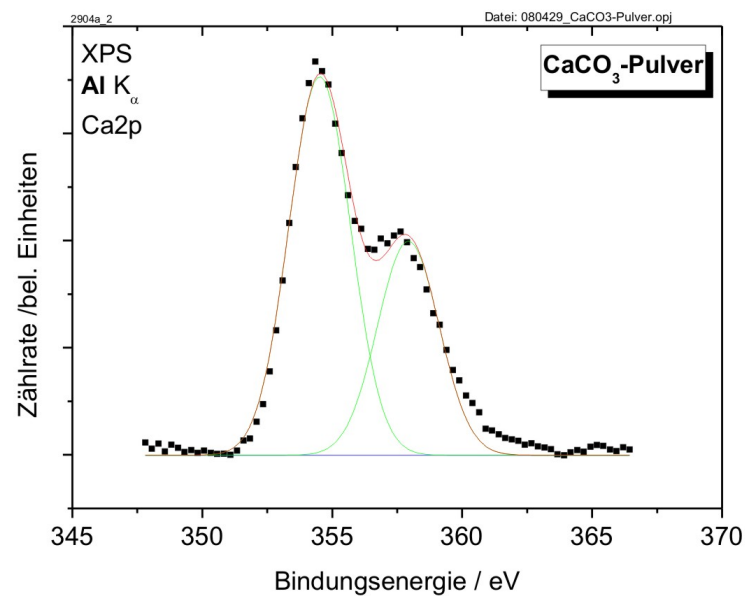


Abbildung 5.66: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

MIES/UPS Wie schon bei der Pulverprobe aus Calciumhydroxid können weder das MIES-, noch das UPS-Spektrum (Abb. 5.67) sinnvoll ausgewertet werden, da eine nicht identifizierte Struktur bei 13,15 eV im MIES bzw. 14,35 eV im UPS alle weiteren Strukturen überlagert. Hier ist ebenfalls denkbar, dass diese Struktur durch die Aufladungskompensation verursacht wird, die für die Messung bei einer Beschleunigungsspannung von 3,5 V und einem Strom von 3,2 A betrieben wurde.

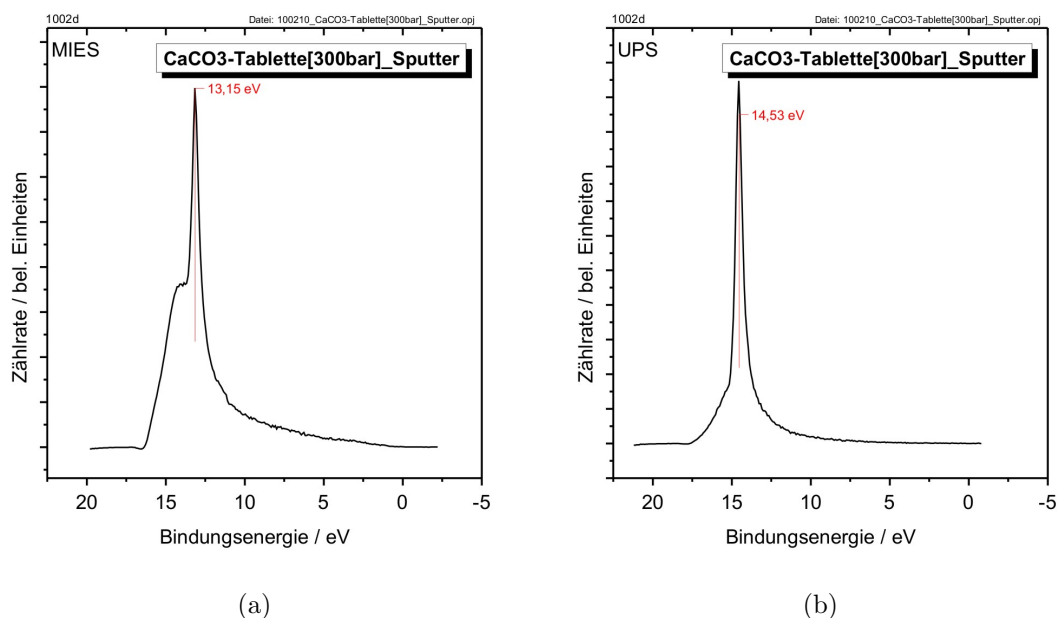


Abbildung 5.67: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

Lichtmikroskopie Die Calciumkarbonat-Pulverprobe erinnert in der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abb. 5.68) stark an das Hydroxid (vgl. Abb. 5.49). Diese Probe zeigt jedoch keine Farbänderung durch das Sputtern. Desweiteren sind die hier sichtbaren Rillen nicht durch den Probenstempel bedingt, wie es bei den kreisförmigen Riefen der Calciumoxid-Pulverprobe der Fall war. Die quer verlaufenden Rillen dürften in diesem Fall durch Scherspannungen bedingt sein, die der Einbau in den Probenträger mit sich gebracht hat.

Die Detailaufnahme der Probe (Abb. 5.69) zeigt noch etwas deutlicher die unregelmäßigen rauen Partien der Probenoberfläche, die der Probenstempel bei seiner Entfernung nach dem Pressen hinterlassen hat.

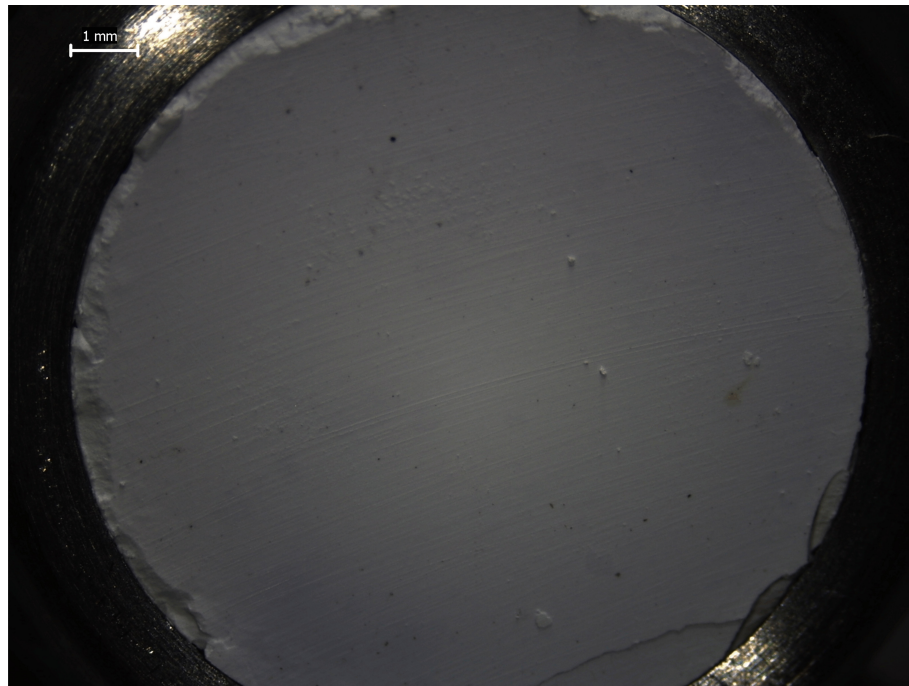


Abbildung 5.68: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten und gesputterten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

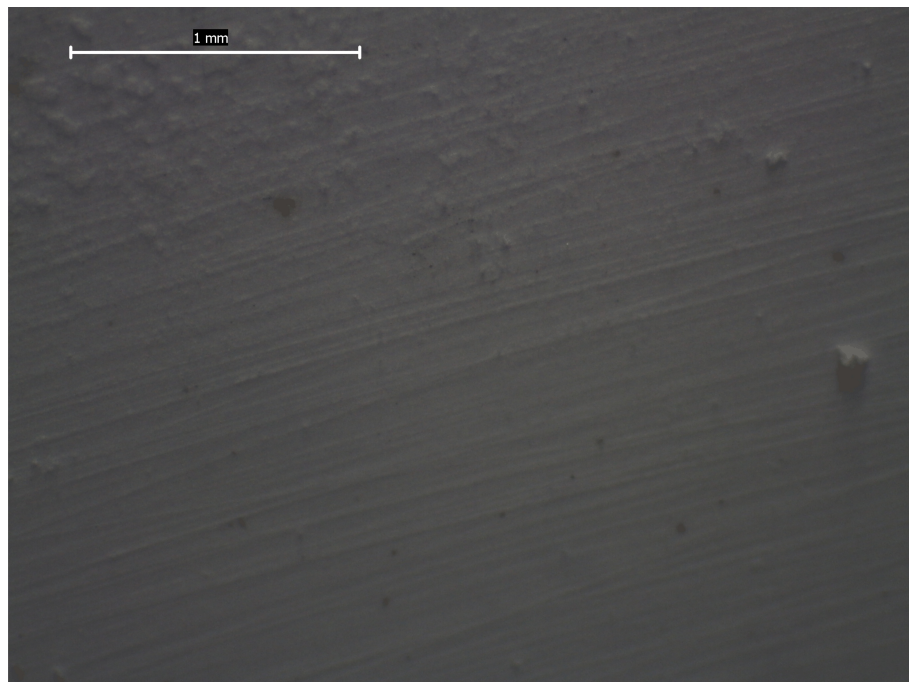


Abbildung 5.69: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten und gesputterten Pulverprobe aus Calciumkarbonat

5.4.3 Kalkstein

Die Kalkstein-Probe ist ein Bruchstück, welches vom Fuß des Hübichensteins stammt. Dieser gehört zum Kalkstock des Ibergs und besteht aus mitteldevonischem Riffkalk.

Präparation

Zur Präparation wurde aus dem Bruchstück eine Scheibe von einigen Millimetern Dicke herausgeschnitten und diese zu einem Quader von 10 mm × 10 mm Kantenlänge gestutzt. Dieser Quader wurde dann auf etwa 1 mm Dicke herunter geschliffen und poliert.

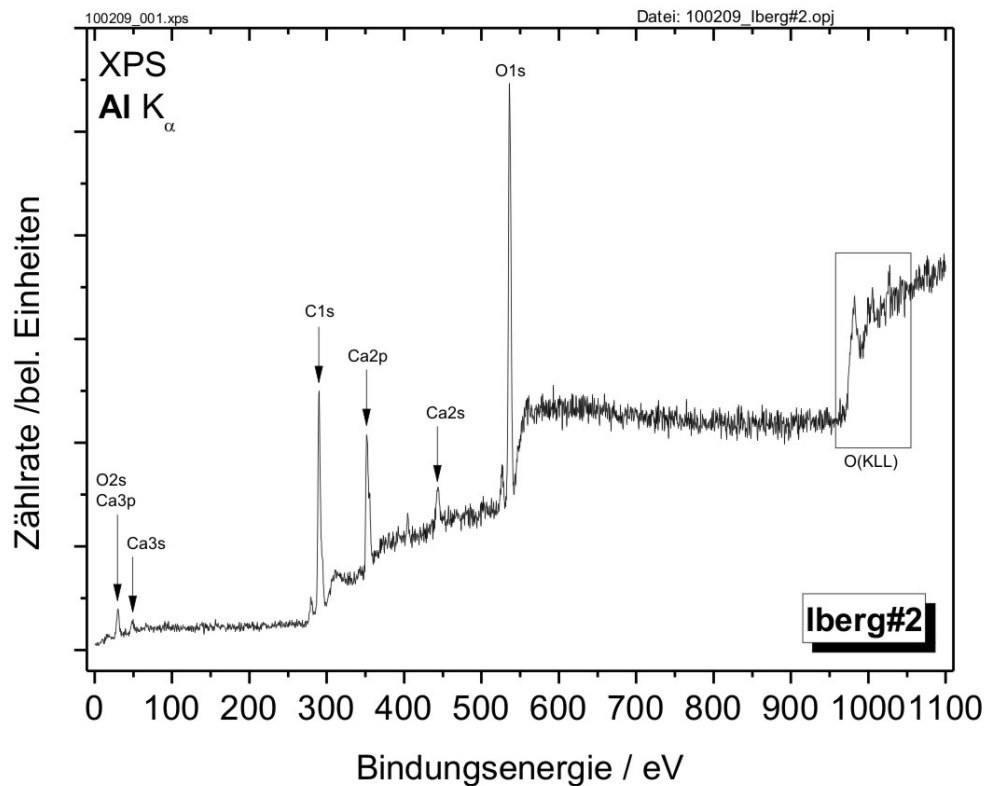


Abbildung 5.70: XPS Übersichtsspektrum einer Kalksteinprobe vom Iberg

Charakterisierung

Im folgenden werden die Ergebnisse der XPS-Messung sowie der erfolglosen MIES- und UPS-Messung an der Kalkstein-Probe vorgestellt und diskutiert.

XPS Das XPS Übersichtsspektrum (Abb. 5.70) zeigt neben Calcium, Sauerstoff und Kohlenstoff, den Bestandteilen des Calciumkarbonats, keine Verunreinigungen. Die Zusammensetzung der Probe beträgt laut dieser Messung 14,49 % Calcium, 56,22 % Sauerstoff und 29,29 % Kohlenstoff. Der etwas überstöchiometrische Anteil an Kohlenstoff dürfte sowohl durch Adsorbate, wie auch organische Einschlüsse im Kalkstein verursacht sein.

Die Kohlenstoff 1s - Region weist zwei Peaks auf, von denen einer mit einer Halbwertsbreite von 3,30 eV bei einer Bindungsenergie von 293,4 eV liegt. Dieser Peak kann anhand der bisherigen Messungen dem Calciumkarbonat zugeordnet werden. Der zweite Peak liegt bei einer Bindungsenergie von 289,3 eV und besitzt eine Halbwertsbreite von 2,68 eV. Die Ursache für diesen Peak ist weiterer adsorbierter Kohlenstoff und belegt die Existenz organischer Einschlüsse im Material.

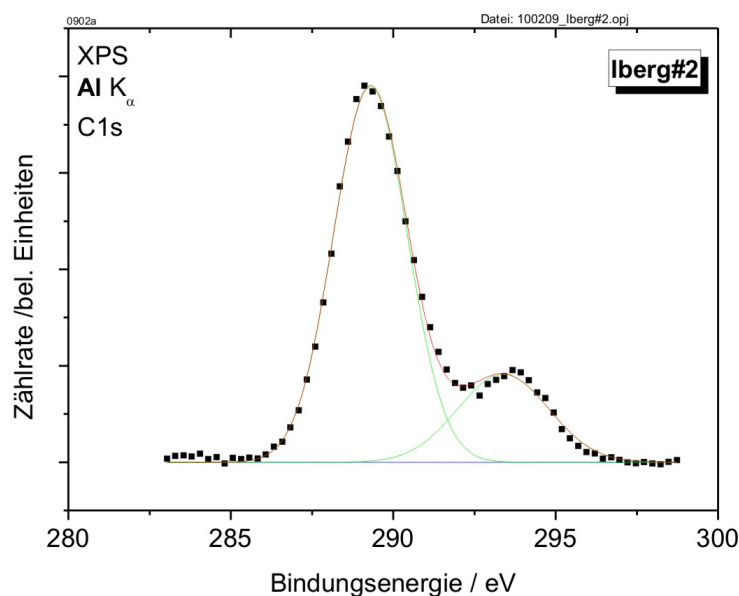


Abbildung 5.71: XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg

Die XPS Detailmessung (Abb. 5.72) zeigt eine Struktur aus einem einzigen Peak mit einer Halbwertsbreite von 2,81 eV bei einer Bindungsenergie von 535,9 eV. Trotz der Aufladung der Probe stimmen die Daten dabei sehr gut mit den Ergebnissen aus den Gasangebotsmessungen überein. So gibt es hier keine Verbreiterung des Peaks, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten häufig beobachtet wurde.

Der Calcium 2p - Peak (vgl. Abb. 5.73) zerfällt wie erwartet in zwei Spezies bei 351,5 eV und 354,9 eV, die Flächenverhältnisse stimmen sehr gut mit dem erwarteten Verhältnis von 2 : 1 überein. Die Halbwertsbreite beträgt 2,4 eV und

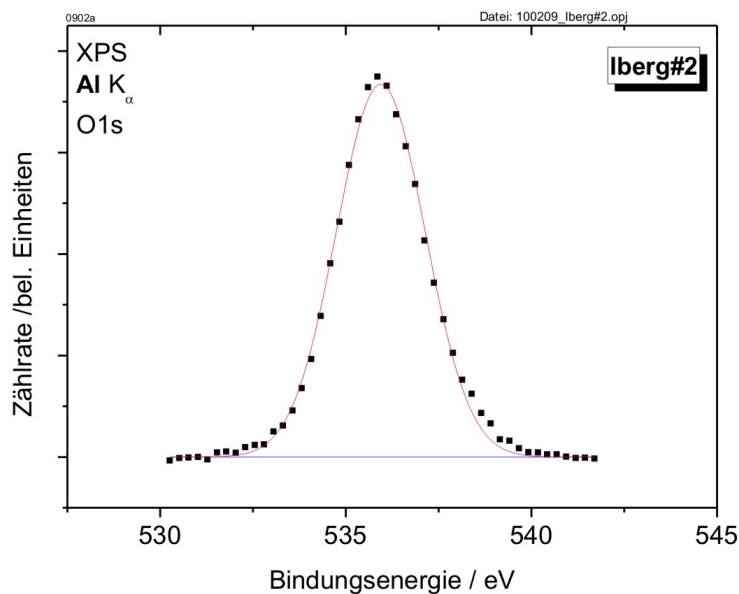


Abbildung 5.72: XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg

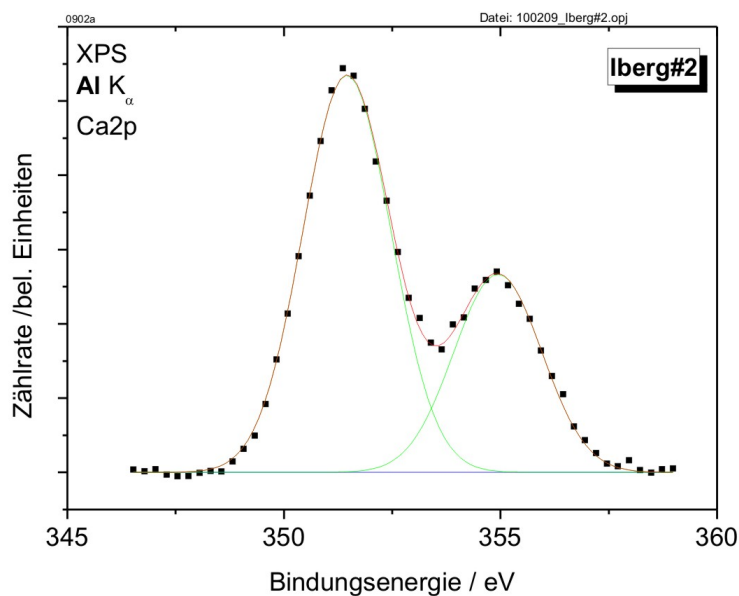


Abbildung 5.73: XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg

reproduziert damit exakt die Halbwertsbreite des Calcium 2p - Peaks beim in situ präparierten Calciumoxid.

MIES/UPS Das MIES- und das UPS-Spektrum (Abb. 5.74) können wie schon die Pulverproben aus Calciumhydroxid und Calciumkarbonat aufgrund einer Struktur, die alle weiteren Peaks überlagert, nicht sinnvoll interpretiert werden. Hier liegt diese Struktur bei 13,52 eV im MIES bzw. 14,87 eV im UPS. Für die Messungen wurde die Aufladungskompensation bei einer Beschleunigungsspannung von 3,0 V und einem Strom von 3,0 A betrieben.

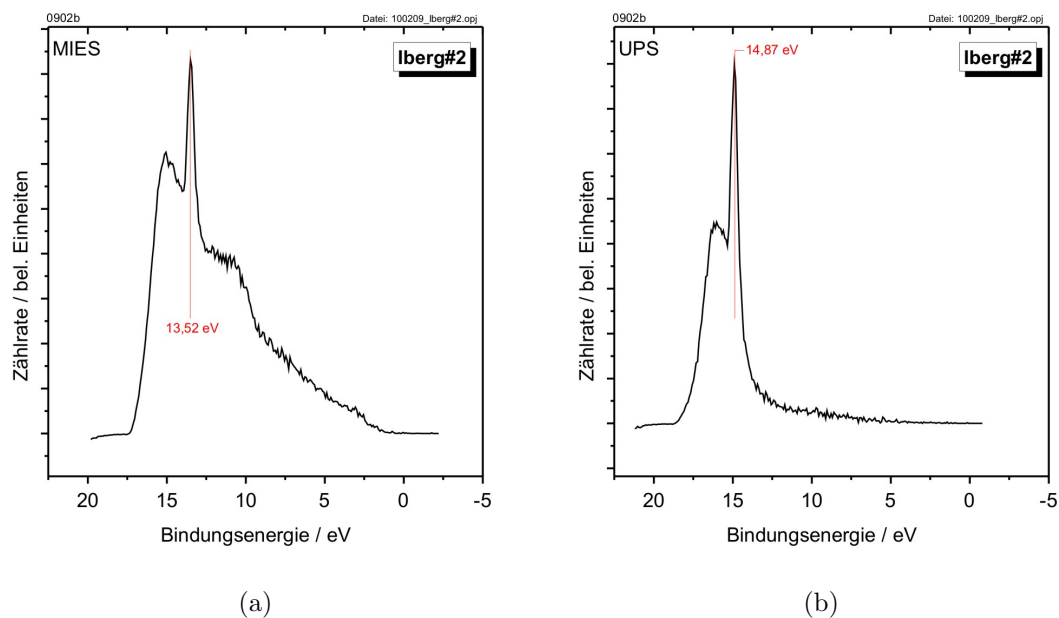


Abbildung 5.74: MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Kalksteinprobe vom Iberg

Lichtmikroskopie Die lichtmikroskopische Aufnahme des bearbeiteten Kalksteins (Abb. 5.75) zeigt, dass dieser eine Kantenlänge von etwas weniger als 10 mm aufweist. Durch die zusätzliche Phase im Schliff der Seitenflächen sorgt das für eine einfache Montage auf den Probenhaltern.

Die inhomogene Struktur des Kalks und die Einschlüsse werden durch die beiden Detailaufnahmen (Abb. 5.76, Abb. 5.77) noch besser verdeutlicht.

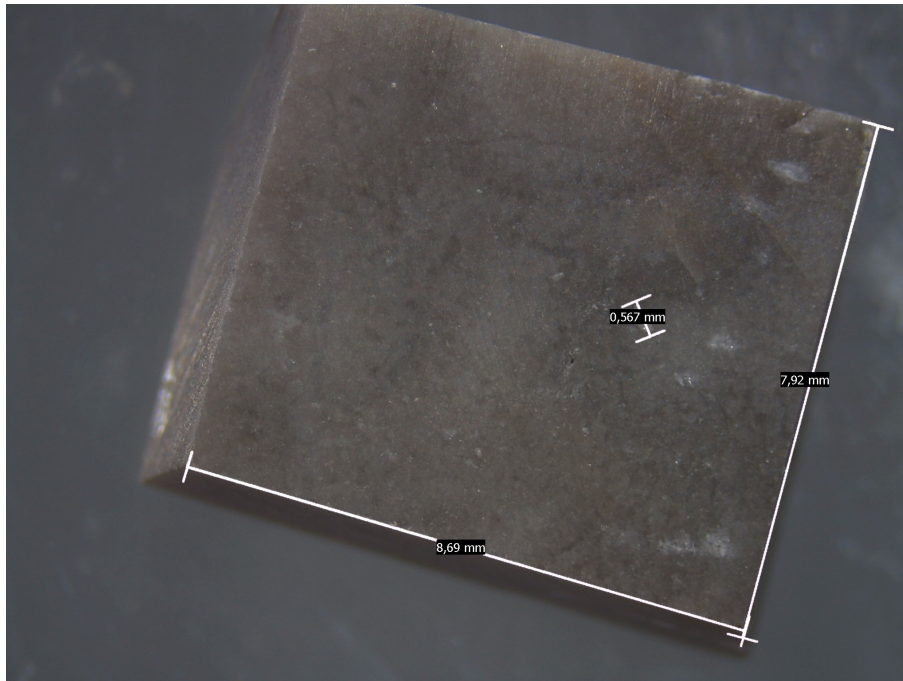


Abbildung 5.75: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg

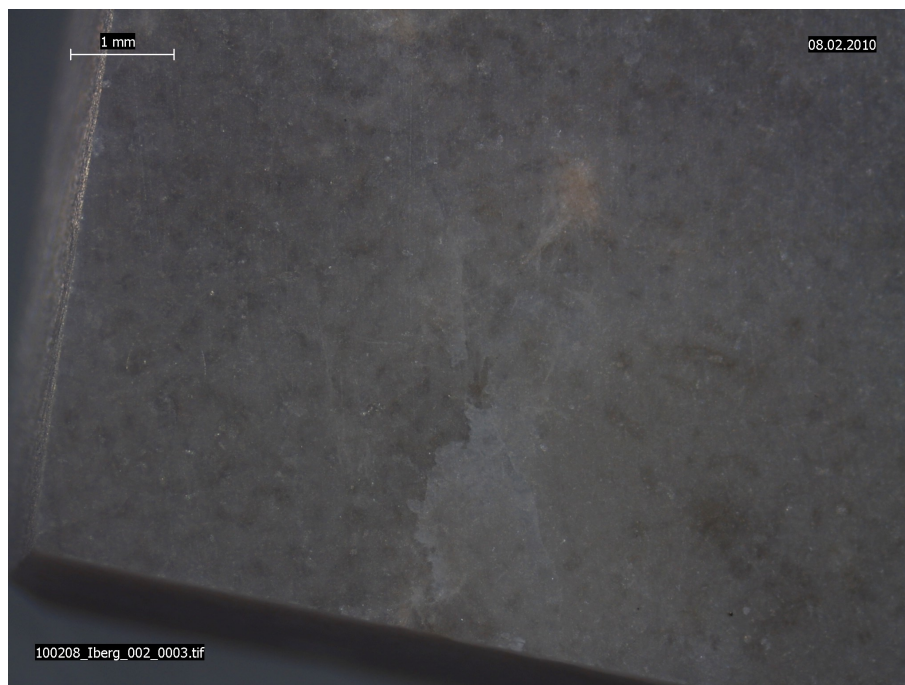


Abbildung 5.76: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg

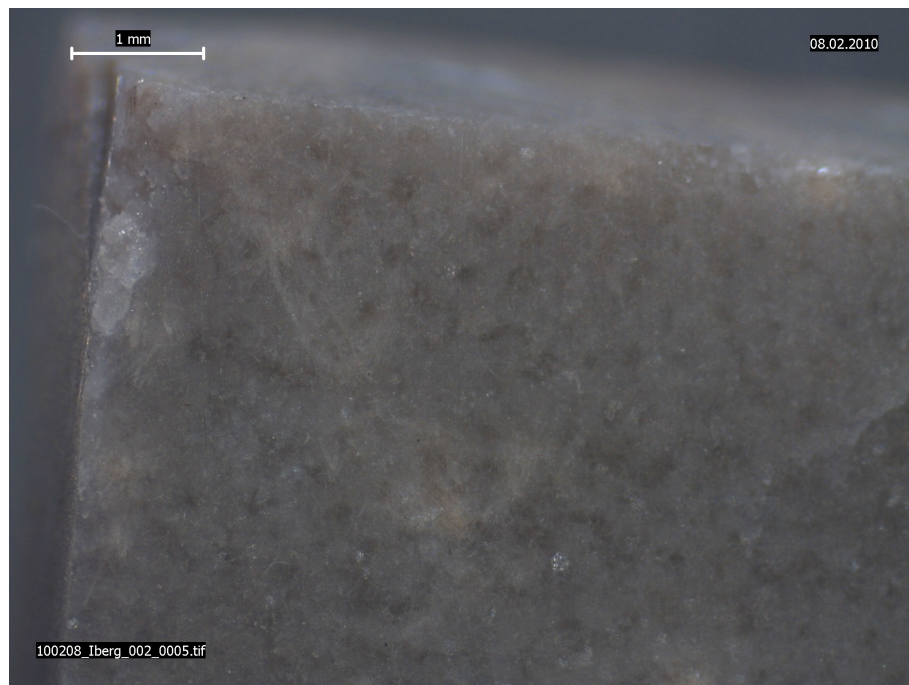


Abbildung 5.77: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Schichten von Calciumoxid, -hydroxid und -karbonat präpariert und charakterisiert. Dies geschah zu dem Zweck, in einer folgenden Arbeit die nötigen Grundlagen zu haben, um Übergangsprozesse zwischen diesen Stoffen zu untersuchen. Solche Übergangsprozesse machen den technischen Kalkkreislauf aus und spielen in vielen großindustriellen Prozessen eine ökonomisch entscheidende Rolle.

Die folgenden Abschnitte fassen diejenigen der ermittelten Daten in tabellarischer Form zusammen, die zur Analyse komplexerer Proben mittels XPS nötig sind. Die Gliederung ist dabei analog zum vorangegangenen Kapitel. Am Schluss folgt ein kurzer Ausblick auf die künftig folgenden Forschungsarbeiten.

Da es bei den Messungen allerdings zu einer Aufladung der Oberfläche kam, die für jede Probe unterschiedlich stark war, helfen die absoluten Positionen der Peaks nicht weiter. Da jedoch Calcium so gut wie keine chemische Verschiebung im XPS zeigt [], kann der Calcium 2p - Peak als Referenz für die Aufladung genutzt werden. Aus diesem Grund sind alle ermittelten Bindungsenergien relativ zum jeweiligen Calcium 2p_{3/2} - Peak referenziert.

6.1 Calciumoxid (Branntkalk)

Dieser Abschnitt umfasst die ermittelten Daten für die industrielle Branntkalkprobe, im Folgenden kurz mit „industriell“ bezeichnet, die Calciumoxid-Pulverprobe und die in situ präparierte Schicht, sowie die Gasangebotsmessung von Sauerstoff auf einer metallischen Calcium-Schicht. Die Ergebnisse sind jeweils nach der Struktur gruppiert in die Tabellen über den Calcium 2p - Peak (Tab. 6.1), den Kohlenstoff 1s - Peak (Tab. 6.2) und den Sauerstoff 1s - Peak (Tab. 6.3).

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
O ₂ /Ca	2,56 eV	348,6 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,56 eV	352,0 eV	3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
in situ Schicht	2,40 eV	347,9 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,40 eV	351,4 eV	3,5 eV	Ca 2p _{1/2}
CaO-Pulver	2,34 eV	351,4 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,34 eV	354,9 eV	3,5 eV	Ca 2p _{1/2}
industriell	4,00 eV	349,3 eV		Ca 2p _{3/2}
	4,00 eV	352,9 eV	3,6 eV	Ca 2p _{1/2}

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der XPS Daten für die Calcium 2p - Regionen aller Branntkalk-Proben

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
CaO-Pulver	2,59 eV	286,5 eV	−64,9 eV	-
	2,54 eV	289,8 eV	−61,6 eV	Karbonat
	7,97 eV	298,7 eV	−52,7 eV	-
industriell	4,71 eV	287,0 eV	−62,3 eV	Karbonat

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der XPS Daten für die Kohlenstoff 1s - Regionen aller Branntkalk-Proben

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
O ₂ /Ca	1,80 eV	531,1 eV	182,5 eV	Oxid
	2,00 eV	532,2 eV	183,6 eV	-
	2,75 eV	533,3 eV	184,7 eV	Karbonat
in situ Schicht	3,30 eV	531,5 eV	183,6 eV	Oxid
CaO-Pulver	2,36 eV	534,7 eV	183,3 eV	Oxid
	1,83 eV	537,3 eV	185,9 eV	Karbonat
industriell	4,20 eV	532,6 eV	183,3 eV	Oxid

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der XPS Daten für die Sauerstoff 1s - Regionen aller Branntkalk-Proben

6.2 Calciumhydroxid (Gelöschter Kalk)

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt stammen aus den Untersuchungen der im Labor gelöschten Probe industriellen Branntkalks, im Folgenden soll diese als „Löschkalk“ bezeichnet werden, die Calciumhydroxid-Pulverprobe und die in situ präparierte Schicht, sowie die Gasangebotsmessungen von Wasser auf einer metallischen Calcium-Schicht und einer Calciumoxid-Schicht. Die Ergebnisse sind gruppiert wie

zuvor in Tabellen über den Calcium 2p - Peak (Tab. 6.4), den Kohlenstoff 1s - Peak (Tab. 6.5) und den Sauerstoff 1s - Peak (Tab. 6.6).

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
H ₂ O/CaO	2,33 eV	348,6 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,33 eV	352,0 eV	3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
Ca (OH) ₂ -Pulver	2,59 eV	352,5 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,59 eV	355,9 eV	3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
Löschkalk	2,79 eV	351,9 eV		Ca 2p _{3/2}
	2,79 eV	355,3 eV	3,4 eV	Ca 2p _{1/2}

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der XPS Daten für die Calcium 2p - Regionen aller Proben gelöschten Kalks

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
Ca (OH) ₂ -Pulver	2,45 eV	290,8 eV	-61,7 eV	-
	2,92 eV	295,5 eV	-57,0 eV	Karbonat
Löschkalk	4,57 eV	290,2 eV	-61,7 eV	-
	2,79 eV	295,1 eV	-56,8 eV	Karbonat

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der XPS Daten für die Kohlenstoff 1s - Regionen aller Proben gelöschten Kalks

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
H ₂ O/Ca	1,80 eV	530,9 eV		Oxid
	2,75 eV	532,9 eV		Hydroxid
H ₂ O/CaO	1,70 eV	531,4 eV	182,8 eV	Oxid
	2,75 eV	533,5 eV	184,9 eV	Hydroxid
Ca (OH) ₂ -Pulver	2,85 eV	536,9 eV	184,4 eV	Hydroxid
Löschkalk	3,11 eV	536,3 eV	184,4 eV	Hydroxid

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der XPS Daten für die Sauerstoff 1s - Regionen aller Proben gelöschten Kalks

6.3 Calciumkarbonat (Kalkstein)

Als dritte Gruppe werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Kalkstein-Probe, der Calciumkarbonat-Pulverprobe und der in situ präparierte Schicht, sowie die Gasangebotsmessungen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf einer metallischen Calcium-Schicht und einer Calciumoxid-Schicht zusammengefasst präsentiert werden. Dazu folgenden drei Tabellen über den Calcium 2p - Peak (Tab. 6.7), den Kohlenstoff 1s - Peak (Tab. 6.8) und den Sauerstoff 1s - Peak (Tab. 6.9).

System	FWHM	Energie (relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
CO ₂ /CaO	2,26 eV	347,2 eV	Ca 2p _{3/2}
	2,26 eV	350,6 eV 3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
CO/CaO	2,31 eV	347,7 eV	Ca 2p _{3/2}
	2,31 eV	351,1 eV 3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
in situ Schicht	2,56 eV	348,7 eV	Ca 2p _{3/2}
	2,56 eV	352,1 eV 3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
CaCO ₃ -Pulver	2,79 eV	354,5 eV	Ca 2p _{3/2}
	2,79 eV	357,9 eV 3,4 eV	Ca 2p _{1/2}
Kalkstein	2,40 eV	351,5 eV	Ca 2p _{3/2}
	2,40 eV	354,9 eV 3,4 eV	Ca 2p _{1/2}

Tabelle 6.7: Zusammenfassung der XPS Daten für die Calcium 2p - Regionen aller Kalkstein-Proben

System	FWHM	Energie (relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
CO ₂ /Ca	6,00 eV	286,1 eV	-
	2,20 eV	293,1 eV	Karbonat
CO/Ca	4,20 eV	285,0 eV	-
	2,10 eV	291,7 eV	Karbonat
CO ₂ /CaO	2,00 eV	291,9 eV -55,3 eV	Karbonat
CO/CaO	1,80 eV	292,0 eV -55,7 eV	Karbonat
in situ Schicht	7,40 eV	288,3 eV -60,4 eV	-
	1,90 eV	292,1 eV -56,6 eV	Karbonat
CaCO ₃ -Pulver	3,30 eV	286,8 eV -67,7 eV	-
	3,30 eV	292,2 eV -62,3 eV	-
	3,10 eV	297,1 eV -57,4 eV	Karbonat
Kalkstein	2,68 eV	289,3 eV -62,2 eV	-
	3,30 eV	293,4 eV -58,1 eV	Karbonat

Tabelle 6.8: Zusammenfassung der XPS Daten für die Kohlenstoff 1s - Regionen aller Kalkstein-Proben

System	FWHM	Energie	(relativ zu Ca 2p _{3/2})	Zuordnung
CO ₂ /Ca	2,00 eV	530,9 eV		Oxid
	1,30 eV	532,3 eV		-
	2,60 eV	534,3 eV		Karbonat
CO/Ca	2,40 eV	530,3 eV		Oxid
	1,00 eV	531,7 eV		-
	2,70 eV	533,4 eV		Karbonat
CO ₂ /CaO	1,90 eV	530,8 eV	183,6 eV	Oxid
	2,80 eV	533,5 eV	186,3 eV	Karbonat
CO/CaO	1,90 eV	530,6 eV	182,9 eV	Oxid
	2,80 eV	533,1 eV	185,4 eV	Karbonat
in situ Schicht	2,60 eV	530,5 eV	181,8 eV	Oxid
	2,50 eV	533,5 eV	184,8 eV	Karbonat
CaCO ₃ -Pulver	2,80 eV	538,9 eV	184,4 eV	Karbonat
Kalkstein	2,81 eV	535,9 eV	184,4 eV	Karbonat

Tabelle 6.9: Zusammenfassung der XPS Daten für die Sauerstoff 1s - Regionen aller Kalkstein-Proben

6.4 Ausblick

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse und Informationen können nun nicht nur dünne Schichten im UHV erzeugt und untersucht werden. Darüber hinaus ist auch für die Untersuchung von realen industriellen Proben der Grundstein gelegt. Für die Verifizierung der Ergebnisse wurden zudem Daten von Pulverproben als Referenz erhoben. Diese können auch dazu benutzt werden, um zu analysieren, was sich durch den Übergang von einer dünnen, strukturierten Schicht zu einer dicken, amorphen Probe verändert.

Die Untersuchung der im Kapitel 2 ausführlich beschriebenen Prozesse soll nahtlos an diese Arbeit anknüpfen. Zusätzlich sind auch weitergehende Messungen mit zunehmender Anwendungsnähe in Kooperation mit dem Institut für Analytische und Allgemeine Chemie sowie dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe geplant. Schlussendlich besteht dabei die Hoffnung, die komplexen Zusammenhänge der Prozesse möglichst vollständig beschreiben zu können.

In jedem Fall soll eine hinreichend gute Beschreibung der Prozesse erarbeitet werden, um sachdienliche Hinweise zur ökonomischen und damit auch ökologischen Verbesserung vieler industrieller Anlagen liefern zu können. Außerdem soll damit auch das Erschließen neuer Lagerstätten von Kalk deutlich vereinfacht und beschleunigt werden, indem die Untersuchungen, welche vor der industriellen Weiterverarbeitung des abgebauten Kalks nötig sind, auf ein Minimum reduziert werden können.

Publikationsverzeichnis

- The adsorption of CO₂ and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS
F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs,
Surface Science 603 (2009) 40-49
- The adsorption of CO₂ and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS
Sebastian Dahle, Florian Voigts, Kai Volgmann, Fabian Bebensee, Wolfgang Maus-Friedrichs,
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2009
- In-situ preparation and characterisation of thick films of Calcium hydroxide
Sebastian Dahle, Wolfgang Maus-Friedrichs,
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2010

Abkürzungsverzeichnis

ACC	amorphes Calciumkarbonat (Amorphous Calcium Carbonate)
AD	Augerabregung (Auger Deexcitation, MIES - Prozess)
AN	Auger Neutralisation (MIES - Prozess)
APP	System zur Ladungskompensation (Active Potential Provision)
AU	Selbsttrennung (Autodetachment, MIES - Prozess)
AES	Auger-Elektronen Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
DOS	Zustandsdichte (Density of States)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
HKA	Halbkugelanalysator
IMFP	mittlere freie Weglänge (Intermediate Mean Free Path)
IPPT	Institut für Physik und Physikalische Technologien
JDOS	Kombinierte Zustandsdichte (Joint Density of States)
MIES	Metastabilen-induzierte Elektronenspektroskopie (Metastable Induced Electron Spectroscopy)
ML	Monolage
PES	Photoelektronen Spektroskopie
QMS	Quadrupol Massen-Spektroskopie
PCC	ausgefälltes Calciumkarbonat (Precipitated Calcium Carbonate)
RT	Resonanter Transfer (MIES - Prozess)
SDOS	Oberflächen-Zustandsdichte (Surface Density of States)
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
TOF	Flugzeittrennung (time of flight)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der technische Kalkkreislauf	7
2.2	Schematische Darstellung der beim Brennen von Kalkstein ablaufenden Prozesse	9
2.3	Schematische Darstellung der Vorgänge beim Löschen von Branntkalk nach [WOLT04]. Die dargestellten Phasen sind: Ausgangszustand (a), Erster Wasserkontakt (b), Induktionsphase (c) und Akzelerationsphase 1 (d).	11
2.4	Schematische Darstellung der Vorgänge beim Löschen von Branntkalk nach [WOLT04]. Die dargestellten Phasen sind: Akzelerationsphase 2 (e), sowie Retardationsphase bei Wasserüberschuss (f) und Wassermangel (g).	12
3.1	schematische Darstellung des Auger-Effekts	15
3.2	Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an der Relaxation von Atomen mit kernnahen Löchern (aus: [DEM3])	17
3.3	schematische Darstellung der Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie	18
3.4	schematische Darstellung des AD - Prozesses an einer TiO_2 - Oberfläche (nach [HOEF02])	23
3.5	schematische Darstellung eines resonanten Transfers an einer TiO_2 - Oberfläche (nach [HOEF02])	24
3.6	schematische Darstellung des AN - Prozesses an einer TiO_2 - Oberfläche (nach [HOEF02])	25
3.7	schematische Darstellung des AU - Prozesses (nach [HOEF02])	26
3.8	Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers (aus: [GOEP91])	27
3.9	stabile Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen (aus: [DEM3])	28
4.1	UHV Kammer - quer (aus [FRER07])	32
4.2	UHV Kammer - obere Ebene (aus [FRER07])	33
4.3	UHV Kammer - untere Ebene (aus [FRER07])	33
4.4	schematischer Aufbau der MIES-Quelle (nach [SCHW07])	34
4.5	Leybold Röntgenquelle RQ-20/38C (aus [SCHW07])	35
4.6	Aufbau des Halbkugelanalysators (aus [SCHW07])	36
4.7	Aufbau der Aufladungskompensation (aus [SCHW07])	37

4.8	Aufbau des Quadrupolmassenspektrometers (aus [SCHW07])	38
4.9	schematischer Aufbau des Gaseinlassystems (aus [SCHW07])	39
4.10	schematischer Aufbau des Gaseinlassystems der Reaktionskammer (aus [VOIG04])	40
5.1	XPS Übersichtsspektrum einer frisch präparierten Calcium-Schicht . .	42
5.2	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer frisch präparierten Calcium- Schicht auf einem Si(100) - Waver	43
5.3	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Sauerstoff- Angebots auf einer Calciumschicht [BEBE08]	44
5.4	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Sauerstoff-Angebot auf einer Calciumschicht [BEBE08]	45
5.5	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Wasser- Angebots auf einer Calciumschicht [BEBE08]	46
5.6	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Wasser-Angebot auf einer Calciumschicht [BEBE08]	47
5.7	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlendioxid- Angebots auf einer Calciumschicht [VOIG08]	48
5.8	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumschicht [VOIG08]	49
5.9	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumschicht [VOIG08]	49
5.10	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlenmonoxid- Angebots auf einer Calciumschicht [VOIG08]	50
5.11	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem CO-Angebot [VOIG08]	51
5.12	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem CO-Angebot [VOIG08]	52
5.13	XPS Übersichtsspektrum einer frisch präparierten Calciumoxidschicht	53
5.14	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer Calciumoxidschicht	54
5.15	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer Calciumoxidschicht	54
5.16	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Calciumoxidschicht [BEBE08]	55
5.17	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Wasser- Angebots auf einer Calciumoxidschicht nach [BEBE08]	56
5.18	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Wasser-Angebot auf einer Calciumoxidschicht [BEBE08]	57
5.19	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlendioxid- Angebots auf einer Calciumoxidschicht [VOIG08]	58
5.20	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]	59
5.21	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks nach einem Kohlendioxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]	59
5.22	MIES (a) und UPS (b) Spektren während eines laufenden Kohlenmonoxid- Angebots auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]	60

5.23	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks nach einem Kohlenmonoxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]	61
5.24	XPS Detailspektren des C1s-Peaks nach einem Kohlenmonoxid-Angebot auf einer Calciumoxidschicht[VOIG08]	61
5.25	XPS Übersichtsspektrum einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe	62
5.26	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe	63
5.27	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe	64
5.28	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer gepressten und getemperten Calciumoxid-Pulverprobe	65
5.29	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe	65
5.30	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe	66
5.31	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe	67
5.32	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten, getemperten und gesputterten Calciumoxid-Pulverprobe	67
5.33	XPS Übersichtsspektrum einer frisch aufgeschlammten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver	69
5.34	Vergleich mehrerer MIES Spektren aufgeschlammter und verschieden stark geheizter Schichten industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver	70
5.35	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer aufgeschlammten und in situ geheizten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver	71
5.36	XPS Übersichtsspektrum einer aufgeschlammten und in situ geheizten Schicht industriellen Branntkalks auf einem Si(100) - Waver	72
5.37	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks eines industriellen Branntkalks	73
5.38	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks eines industriellen Branntkalks	73
5.39	Lichtmikroskopische Aufnahme eines industriellen Branntkalks	74
5.40	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Monolage Calcium auf einem Si(100) - Waver vor und nach einem Wasserangebot	76
5.41	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Monolage Calcium auf einer Monolage Calciumhydroxid auf einem Si(100) - Waver vor und nach einem Wasserangebot	76
5.42	XPS Detailspektrum einer kontinuierlich erzeugten Ca(OH) ₂ -Schicht	77
5.43	XPS Detailspektrum einer schichtweise erzeugten Ca(OH) ₂ -Schicht	77
5.44	XPS Übersichtsspektrum einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	79
5.45	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	80

5.46	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	81
5.47	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	81
5.48	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	82
5.49	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	83
5.50	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten Calciumhydroxid-Pulverprobe	83
5.51	XPS Übersichtsspektrum einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	84
5.52	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	85
5.53	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	86
5.54	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	86
5.55	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	87
5.56	Lichtmikroskopische Aufnahme einer aufgeschlammten Schicht gelöschten industriellen Branntkalks	88
5.57	XPS Übersichtsspektrum einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	90
5.58	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	91
5.59	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	91
5.60	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	92
5.61	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	93
5.62	Detaillierte Auswertung des Sauerstoff-Anteils im UPS Spektrum einer in situ präparierten Calciumkarbonat-Schicht	94
5.63	XPS Übersichtsspektrum einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	95
5.64	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	96
5.65	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	97
5.66	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	97
5.67	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer gepressten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	98

5.68	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten und gesputterten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	99
5.69	Lichtmikroskopische Aufnahme einer gepressten und gesputterten Pulverprobe aus Calciumkarbonat	99
5.70	XPS Übersichtsspektrum einer Kalksteinprobe vom Iberg	100
5.71	XPS Detailspektrum des C1s-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg .	101
5.72	XPS Detailspektrum des O1s-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg .	102
5.73	XPS Detailspektrum des Ca2p-Peaks einer Kalksteinprobe vom Iberg	102
5.74	MIES (a) und UPS (b) Spektren einer Kalksteinprobe vom Iberg . . .	103
5.75	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg . . .	104
5.76	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg . . .	104
5.77	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalksteinprobe vom Iberg . . .	105

Literaturverzeichnis

- [BAHR07] S. Bahr: *Wechselwirkung organischer Moleküle mit amorphem festem Wasser*, Dissertation am IPPT der TU Clausthal (2007)
- [BEBE08] F. Bebensee, *The adsorption of oxygen and water on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS*, Surface Science 602 (2008) 1622-1630
- [BINN86] G. Binning, C. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters 56 (1986) 930-933
- [BVK] Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie, <http://www.kalk.de>
- [DEM3] W. Demtröder: *Experimentalphysik*, Band 3, Springer Verlag, 2. Auflage
- [ERTL85] G. Ertl, J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 2. Auflage (1985)
- [FILG00] Meinrad N. Filgis, *Wie bauten die Römer?*, DAMALS 4 (2000) 39
- [FRER07] M. Frerichs, *grundlegende Untersuchungen zur Oxidation und Korrosion von Aluminium und technischen Aluminium-Legierungen*, Dissertation am IPPT der TU Clausthal (2007)
- [GOEP91] Martin Henzler, Wolfgang Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag (1991) von (Autor)
- [HOEF02] O. Höfft, *Wechselwirkung von Alkali-Atomen und CO₂ mit TiO₂ (110)-Oberflächen*, Diplomarbeit an der TU Clausthal(2002)
- [KHIN96] J. Khinast, G. F. Krammer, Ch. Brunner, G. Staudinger, *Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate*, Chemical Engineering Science 51 (1996) 623-634
- [LIDE98] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Auflage, CRC Press (1998)

- [MORI02] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer, *Noncontact atomic force microscopy*, Springer Verlag (2002)
- [NIST-IMFP] NIST ELECTRON: *Inelastic-Mean-Free-Path Database 1.1*, Data by C. J. Powell (2000)
- [NIST-XPS] NIST Standard Reference Database 20: *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, Data by Wagner, Naumkin, Kraut-Vass, Allison, Powell, Rumble Jr. (2004)
- [OMIC96] *Instruction manual UHV Evaporator EFM3/4* Omicron Vakuumphysik GmbH, 1996
- [PE-XPS] Moulder, Stickle, Sobol, Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Inc. (1997)
- [PFAN08] U. Pfannenschmidt, *Entsäuerungs- und Sinterverhalten eines reinen Kalksteins*, Diplomarbeit am IAC der TU Clausthal (2008)
- [ROOS07] B. Roos, *Spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen von funktionalisierten Holzoberflächen*, Diplomarbeit am IPPT der TU Clausthal (2007)
- [SCHW07] D. Schwends, *Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen an nanoskaligen SrTiO₃-Partikeln*, Diplomarbeit am IPPT der TU Clausthal (2007)
- [STIP91] S. Stipp and M. Hochella, *Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED)*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55 (1991) 1723-1736
- [STRA00] P. Stracke, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metaladsorption auf MgO*, Dissertation am Physikalischen Institut der TU Clausthal (2000)
- [VOIG04] F. Voigts, *Untersuchungen zur Korrosion von technischem Aluminium durch Desinfektionsmittel*, Diplomarbeit am IPPT der TU Clausthal (2004)
- [VOIG08] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs, *The adsorption of CO₂ and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS*, *Surface Science* 603 (2009) 40-49
- [VSW] VSW Scientific Instruments Ltd, *Instruction Manual HA Series Hemispherical Analysers* (1987)

- [WIES94] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*, Cambridge University Press (1994)
- [MAUS04] W. Maus-Friedrichs, *Charakterisierung oxidischer Funktionsoberflächen mit Methoden der Oberflächenphysik*, Habilitationsschrift an der TU Clausthal (2004)
- [WOLT04] A. Wolter, S. Luger, G. Schaefer, *The kinetics of the hydration of quicklime*, ZKG International 57 Vol. 8 (2004) 60-68
- [YANG03] T. Yang et al., *Direct observation of the carbonation process on the surface of calcium hydroxide crystals in hardened cement paste using an Atomic Force Microscope*, Journal of Materials Science 38 (2003) 1909-1916

Danksagung

Hiermit danke ich allen, die an dieser Arbeit beteiligt waren und ohne die dieses Werk so nicht möglich gewesen wäre. Allen voran namentlich zu nennen ist dabei zunächst mein Betreuer Prof. Maus-Friedrichs, der mich während meines gesamten Studiums unterstützt, gefördert und angespornt hat. Ihm danke ich für seinen Beistand während aller Tätigkeiten, der besser nicht hätte sein können. Ich danke auch Dr. Oliver Höfft und den Doktoranden Florian Voigts, Lars Beuermann, Lothar Klarhöfer und Sebastian Mathes, die mir nicht nur mit Ihrer Erfahrung und Ihrem Wissen häufig geholfen, sondern mich auch zwischenmenschlich nach besten Kräften unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt meinem Kommilitonen und Freund Kai Volgmann, ohne den ich so manche schwierige Zeit wohl kaum durchgestanden hätte und der mir mit Witz und Tatkraft unermüdlich zur Seite stand. Auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sei für Ihre Mitarbeit herzlichst gedankt. Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt um Herrn Wittenberg, der Elektronikwerkstatt um Herrn Nietzel und des IT-Teams rechne ich Ihre fachliche Unterstützung und exzellente Arbeit hoch an, mit der diese sich in ungezählten Fällen als unverzichtbar hervorgetan haben.

Sebastian Dahle

Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

16. Februar 2010 (Sebastian Dahle)